

**PROTONENPOLARISIERBARKEIT
UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON
HETEROKONJUGIERTEN WASSERSTOFFBRÜCKEN
UND WASSERSTOFFBRÜCKENSYSTEMEN**

- eine theoretische Untersuchung -

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig – Maximilians – Universität München

vorgelegt von
Michael Eckert

München ~~1987~~

Disbui. München

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554816_0041

PROTONENPOLARISIERBARKEIT
UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN
VON HETEROKONJUGIERTEN WASSERSTOFFBRÜCKEN
UND WASSERSTOFFBRÜCKENSYSTEMEN
– eine theoretische Untersuchung –

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig – Maximilians – Universität München

vorgelegt von Michael Eckert
München 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Zundel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündl. Prüfung: 26. 2. 88

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für physikalische Chemie der Universität München von Januar 1984 bis September 1987 angefertigt.

Herrn Professor Dr. G. Zundel, der diese Arbeit anregte, danke ich für seine Unterstützung in vielerlei Hinsicht sowie sein stets großes Interesse.

Herrn Professor Dr. Weidemann danke ich für die Erläuterung der früher durchgeführten Untersuchungen, Herrn Dr. habil. Doyen für sein Interesse und seine konstruktive Kritik, den Herren Dr. Axel Hayd und Dr. Martin Maurer für ihre Unterstützung, die entwickelten numerischen Verfahren in der Praxis anzuwenden. Die Grundidee für die shooting-Methode zur Lösung der eindimensionalen stationären Schrödinger-Gleichung verdanke ich Herrn Satzger. Robert Hübner verdanke ich wichtige Impulse zur mathematischen Durchführung. Rainer Krämer danke ich für seine Hilfe beim Einarbeiten in das NOS-Betriebssystem. Ingrid Kempf, Rudolf Lang, Klaus Leberle und Dr. Helmut Merz verdanke ich Hinweise über die chemische Struktur der ab-initio-berechneten Komplexe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die zur Verfügung gestellten Rechenmöglichkeiten am Leibniz-Rechenzentrum.

Die Arbeit ist meinen Eltern gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
1.1.	Definition der Wasserstoffbrückenbindung	1
1.2.	Das Protonenpotential und die große Polarisierbarkeit	1
1.3.	Das Absorptionskontinuum	4
1.4.	Homokonjugierte und heterokonjugierte Wasserstoffbrücken	5
1.5.	Protonenleitung	7
2.	Theoretische Grundlagen	8
2.1.	Die Born – Oppenheimer – Näherung: Separation von Elektronen – und Kernbewegung	9
2.2.	Potentialflächen	9
2.3.	Dipolmomentflächen	10
2.4.	Die SCF – Methode	10
2.4.1.	Ab – initio – Rechnungen	10
2.4.2.	Separation in Eielektronenbewegungen	11
2.4.3.	Korrelation der Elektronenbewegungen	11
2.4.4.	Ein zweites Kriterium zur Optimierung der Basisfunktionen	13
2.4.5.	Basisfunktionen und Basisfunktionsgruppen	13
3.	Weiterentwicklung von Rechenverfahren	14
3.1.	Eindimensionale stationäre Schrödingergleichung	14
3.1.1.	Einleitung	14
3.1.2.	Berechnungsmethode	14
3.1.3.	Konvergenzgeschwindigkeit	21
3.1.4.	Einfluß der rechnerinternen Genauigkeit	25
3.1.5.	Abhängigkeit der Genauigkeit von den Randbedingungen	25
3.1.6.	Genauigkeit von y als Funktion der Zahl von Funktionswerten N	29
3.1.7.	Der Spezialfall $V(x) = V(-x)$	33
3.1.8.	Extrapolationsformel für Energieeigenwerte	34
3.1.9.	Test an Doppelminimumpotential mit analytischer Lösung	34
3.1.10.	Sehr hohe Zustände	37
3.1.11.	Ein 40 – Minima – Potential	39
3.1.12.	Potentiale bis zu 1000 Minima	46
3.1.13.	Radiale Potentiale: Proton – Neutron – Wechselwirkung und Wasserstoff – Atom	48

3.1.14.	Rechnerzeit	49
3.2.	Mehrdimensionale stationäre Schrödingergleichung	49
3.2.1.	Einleitung	49
3.2.2.	Der Lösungsansatz	50
3.2.3.	Analytische Berechnung der Matrixelemente	55
3.2.4.	Numerische Berechnung der Matrixelemente	59
3.2.5.	Zwei Beispiele: Eindimensionales 5 – Minima – Potential und zweidimensionales 4 – Minima – Potential	62
3.2.6.	Einbeziehung des Verfahrens (3.1) in das Basisfunktionen – konzept für die mehrdimensionale Schrödingergleichung	65
3.3.	Zwei integralfreie Verfahren zur Lösung der stationären Schrödingergleichung	71
3.3.1.	Einleitung	71
3.3.2.	Der least – square – Ansatz	72
3.3.3.	Nichtthermitesches Eigenwertproblem	76
4.	Protonenpolarisierbarkeit, Dipolmoment und Übergänge einer $AH \cdots B \rightleftharpoons A^- \cdots H^+ B$ Brücke bei Dipolwechselwirkung	78
4.1.	Einleitung	78
4.2.	Berechnungsmethode	79
4.2.1.	SCF – Rechnungen	79
4.2.2.	Kernbewegungen	80
4.2.3.	Spektroskopische Daten	82
4.2.4.	Zur Klassifizierung der Energieniveaus	83
4.3.	Ergebnisse und Diskussion	83
4.3.1.	Potentialflächen und Dipolmomentflächen	83
4.3.2.	Dipol – Erwartungswerte	87
4.3.3.	Protonenpolarisierbarkeit der Wasserstoffbrückenbindung	88
4.3.4.	Feldabhängigkeit der Energieniveaus	89
4.3.5.	Vergleich mit homokonjugierten Brücken	92
4.3.6.	Dipolwechselwirkung – Ursache der großen Polarisierbarkeit bei heterokonjugierten Brücken	92
5.	Spektroskopische Daten und Protonenpolarisierbarkeit von Wasserstoffbrückensystemen	94
5.1.	Einleitung	94
5.2.	Berechnungsmethode	94
5.2.1.	SCF – Rechnungen	94
5.2.2.	Protonenbewegungen	95

5.2.3.	Genauigkeit der Eigenwerte bei verschiedenen Basisfunktionssätzen	96
5.2.3.1.	System (1)	96
5.2.3.2.	System (2)	97
5.3.	Ergebnisse und Diskussion	101
5.3.1.	Potentialflächen und Dipolmomentflächen	101
5.3.2.	Wellenfunktionen	105
5.3.3.	Dipolmoment – Erwartungswerte	108
5.3.4.	Protonenpolarisierbarkeit	109
5.3.5.	Energieniveaus und Linienspektren mit relativen Absorptionsintensitäten	111
6.	Bewegung eines Überschußprotons zwischen mehreren Akzeptoren	115
6.1.	Einleitung	115
6.2.	Das Protonenpotential	115
6.3.	Berechnungsmethode	117
6.4.	Ergebnisse und Diskussion	119
6.4.1.	Energieniveaus	119
6.4.2.	Wellenfunktionen	121
6.4.3.	Protonenpolarisierbarkeit in Abhängigkeit von der Zahl der Minima	121
6.4.4.	Weitere Ergebnisse	127
6.5.	Synthese von Protonenleitern?	127
7.	Zusammenfassung	128
7.1.	Erweiterung der Rechenverfahren zur Lösung der stationären Schrödingergleichung (Kap. 3)	128
7.2.	Protonenpolarisierbarkeit und Absorptionskontinuum einer heterokonjugierten Wasserstoffbrücke (Kap. 4)	129
7.2.1.	Problemstellung	129
7.2.2.	Ergebnisse	129
7.3.	Spektroskopische Daten und Protonenpolarisierbarkeit von Wasserstoffbrückensystemen (Kap. 5)	130
7.3.1.	Problemstellung	130
7.3.2.	Ergebnisse	130
7.4.	Bewegung eines Überschußprotons zwischen mehreren Akzeptoren	130
7.4.1.	Problemstellung (Kap. 6)	130
7.4.2.	Ergebnisse	130

8.1.	Anhang: Energieniveaus und Polarisierbarkeit in einem 2 - und 7 - Minima - Potential in Abhängigkeit von der Wallhöhe - Anwendung des in Kap. (3.1) beschriebenen Verfahrens -	131
8.2.	Anhang: Fermi - Resonanzen bei einem 11 - Minima - Potential - Anwendung des in Kap. (3.1) beschriebenen Verfahrens -	136
8.3.	Anhang: Graphische Darstellung von Energieniveaus zu Multiminima - Potentialen - Anwendung des in Kap. (3.1) beschriebenen Verfahrens -	143
8.4.	Anhang: Genauigkeitstest für die Simpson - Integration	145
8.5.	Anhang: SCF - Punkte und Geometrie zu $\text{BrH} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$	146
8.6.	Anhang: SCF - Punkte, Geometrie und Basissatz zu Ameisensäure - Wasser - Formiat und Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat	148
8.7.	Anhang: Programm zu Kap. (3.1) (Numerov - Algorithmus)	153
8.8.	Anhang: Programm zu Kap. (3.2) (analytische Integration)	162
8.9.	Anhang: Programm (auszugsweise) zu Kap. (3.2) (numerische Integration)	180
8.10.	Anhang: Programm zu Kap. (3.3) (least - square - Methode)	187
8.11.	Anhang: Programm zu Kap. (3.3) (nichthermitesches Eigenwertproblem)	195
9.	Literatur	200

1. Einleitung

1.1. Definition der Wasserstoffbrückenbindung

Eine Wasserstoffbrückenbindung ist die Wechselwirkung zwischen einer Protondonorgruppe AH mit kovalent gebundenem Wasserstoffatom und einer Protonakzeptorgruppe B (Lit.1). Protodonor können alle A-H-Gruppen sein, die eine genügend starke Polarität $A^- - H^+$ aufweisen (z.B. O-H, N-H, Halogenwasserstoffe, C-H, P-H). Akzeptoren sind der $\sigma - \sigma$ - und $\sigma - \pi$ -gebundene Sauerstoff, sowie der σ^3 - und σ^2 -gebundene Stickstoff. Alle stark negativ geladenen Substituenten sowie Anionen sind gute Akzeptoren.

Die Länge einer solchen Bindung liegt zwischen der Summe der Van der Waals-Radien (3.2 Å) und kovalenten Bindungsabständen. Die Energie der Wasserstoffbrücken beträgt in der Regel bis zu 60 kJ/Mol; in Ausnahmefällen ($H_5O_2^+$) erreicht sie 100 kJ/Mol. In manchen Fällen führen Wasserstoffbrücken auch zur Molekülbildung (dimere Essigsäure), in anderen Fällen behalten die Einzelmoleküle weitgehend ihre Individualität (flüssiges Wasser).

Große Bedeutung kommt den Wasserstoffbrücken in biologischen Systemen zu. Die Vielfalt der Strukturen biologischer Makromoleküle wäre ohne sie nicht möglich. Andere (etwas schwächere) zwischenmolekulare Kräfte können erst bei sehr viel tieferen Temperaturen eine vergleichbare Zahl unverwechselbarer makromolekularer Strukturen hervorbringen. Die Wasserstoffbrücken sind einerseits gerade noch so stark, daß sie die Stabilität von Makromolekülen gegenüber der thermischen Bewegung erhalten können; andererseits können sie aber durch thermische Bewegung aufgebrochen werden. Dies ist wichtig, um z. B. in einer lebenden Zelle chemische Reaktionen möglichst ohne Aktivierungsenergie zu ermöglichen.

1.2. Das Protonenpotential und die große Polarisierbarkeit

Bestimmt man in einer SCF-Rechnung die Gesamtenergie eines Wasserstoffbrückenkomplexes (z. B. $H_5O_2^+$) bei festgehaltenen Kernen für verschiedene Positionen des Brückenprotons, so ergibt sich in



Abhängigkeit von der Position dieses Protons ein Doppelminimumpotential. Bei vielen Systemen ergaben sich auch breite Einfachminima.

Weidemann und Zundel entdeckten nun mit einer Modellrechnung (Tunnelapproximation, Lit.2), daß ein solches Doppelminimumpotential eine Protonenpolarisierbarkeit impliziert, die etwa 100 mal größer ist als die Polarisierbarkeit, die sich bei festen Kernen durch Störung der Elektronenstruktur ergibt.

Um den Einfluß der Umgebung auf eine solche Brücke zu simulieren, wird dem symmetrischen Potential ein Dipolwechselwirkungsterm $\mu \cdot F$ (F = elektrisches Feld) überlagert. Die Schwerpunkte der beiden tiefsten Eigenfunktionen zu diesem geänderten Potential (und damit die Dipolmomente) ändern sich bei Änderung des elektrischen Feldes sehr schnell. Dies ist in Abb. (1.1) dargestellt. Die Potentialkoeffizienten sind aus (Lit.3) übernommen. Sie beziehen sich auf $H_5O_2^+$ (O - O - Abstand = 2.6 Å). (1.1a) zeigt die Protonenpotentiale bei sechs verschiedenen elektrischen Feldern mit den entsprechenden Eigenfunktionen zum Grundzustand und 1. angeregten Zustand. Die schraffierten Flächen in Abb. (1.1b) und (1.1c) stellen die Dipolmomente zum Grundzustand und 1. angeregten Zustand dar. Abb. (1.1d) schließlich zeigt für jedes der sechs Felder das aus den beiden untersten Zuständen thermodynamisch gewichtete Dipolmoment (ebenfalls schraffiert). Abb. (1.1e) stellt für dieselben Felder die Dipolmomente als sechs Punkte einer Kurve $\mu(F)$ bei einer Temperatur $T = 300$ K dar. (1.1f) schließlich zeigt die Polarisierbarkeit für die sechs Feldpunkte bei derselben Temperatur. Obwohl diese Änderung des Dipolmomentes mit dem Feld in Abb. (1.1d) klein erscheint, ist sie in diesem Beispiel doch etwa 1...2 Stellen größer als die Polarisierbarkeit, die sich durch Störung der Elektronenstruktur ergibt. Bei tieferen Temperaturen ergeben sich noch größere Protonenpolarisierbarkeiten (Lit.3).

Szczesniak und Scheiner (Lit.4) haben SCF - Rechnungen am Komplex $H_5O_2^+$ durchgeführt, wobei der Umgebungseinfluß direkt durch ein Na^+ - Ion (5 Å Abstand) und ein Cl^- - Ion (6 Å Abstand) simuliert wurde. Die dadurch erhaltenen unsymmetrischen Doppelminima ergeben sich in (Lit.5, Abb.5) durch Addition eines Feldterms mit $10^7 \dots 5 \cdot 10^7$ V/cm. Man kann also davon ausgehen, daß dies die Feldstärken sind, die bei Induktionswechselwirkung vorliegen.

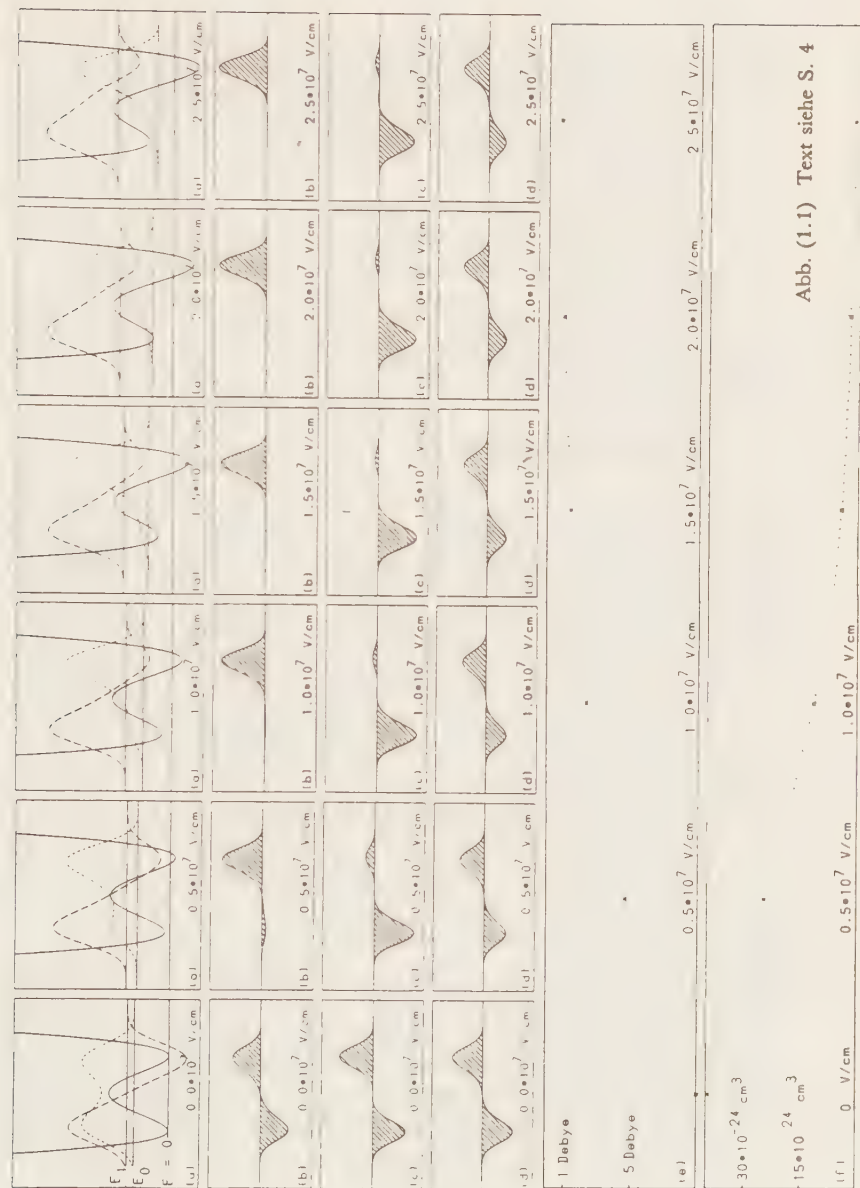


Abb. (1.1) Abhängigkeit des Dipolmomentes und der Polarisierbarkeit vom elektrischen Feld F (Dipolwechselwirkung), basierend auf den beiden untersten Zuständen zum Doppelminimum - potential für $H_5O_2^+$ (Brückenabstand $2.6 \text{ \AA}$).

(1.1a) Potential (—), Eigenwerte und Eigenfunktionen

$\psi_0(x)$ ----, $\psi_1(x)$ ---

(1.1b) $\psi_0(x) \cdot x \cdot \psi_0(x)$ (Integrand des Dipolintegrals μ_{00})

(1.1c) $\psi_1(x) \cdot x \cdot \psi_1(x)$ (Integrand des Dipolintegrals μ_{11})

(1.1d) thermodynamisch gewichteter Integrand für das Integral zur Berechnung des Dipolmomentes aus den beiden untersten Zuständen für $T = 300 \text{ K}$ (vgl. Gl. 4.2)

(1.1e) Dipolmomenterwartungswerte ($T = 300 \text{ K}$)

(1.1f) Polarisierbarkeiten ($T = 300 \text{ K}$)

1.3. Das Absorptionskontinuum

Wie Abb. (1.1) zeigt, wird das Protonenpotential durch Felder der Umgebung stark deformiert. Dadurch überdecken die Übergänge $E_j(F) - E_i(F)$ einen ganzen Wellenzahlenbereich ($E_i(F), E_j(F)$ sind Energieeigenwerte und F das elektrische Feld zur Simulation der Umgebung). Das ist der kontinuierliche Absorptionsbereich, in dem einzelne Banden nicht mehr erkennbar sind (Lit.6).

Die Wechselwirkung mit der Umgebung kann man in Induktionswechselwirkung, Kopplung der Protonenübergänge mit zwischenmolekularen Schwingungen und Protonendispersionswechselwirkung zwischen den Brücken aufteilen (Lit.7).

Die Induktionswechselwirkung (ein geladener Komplex wechselwirkt mit einem neutralen) berücksichtigt, daß die Wasserstoffbrücke mit Ionen des Lösungsmittels in Wechselwirkung tritt. In Abb. (1.1) wurde diese Wechselwirkung dadurch berücksichtigt, daß ein homogener elektrischer Feldterm dem symmetrischen Potential überlagert wurde.

In (Lit.3) findet sich ein Beispiel für die Ausbildung des Kontinuums durch Kopplung von Schwingungen. Dort sind die Energieniveaus der Proton - Valenzschwingung (eindimensionales Doppelminimumpotential) den gekoppelten Energieniveaus aus Proton - Valenzschwingung und Brückenschwingung (zweidimensionales Doppelminimumpotential) gegenübergestellt. Man erkennt an dieser Darstellung, daß die Übergänge des gekoppelten Systems den Absorptionsbereich viel dichter abdecken.

Die Protonendispersionswechselwirkung ist eine Wechselwirkung zwischen ungeladenen Brücken. Ihr Potential ist proportional zu $1/R^6$. Dabei hängt die Wechselwirkungsenergie nicht nur vom Abstand, sondern auch von der räumlichen Orientierung der Brücken ab. In (Lit.8) wurde gezeigt, daß bis etwa $10 \text{ \AA}$ die untersten Energieterme merklich verschoben werden (In einer 5 - normalen Säurelösung ist der mittlere Abstand zwischen den Brücken etwa $7 \text{ \AA}$).

Außer diesen drei Phänomenen spielen die Fermi - Resonanzen für die Gestalt des Absorptionsspektrums eine wichtige Rolle. Von Fermi - Resonanz spricht man, wenn sich zwei Energieniveaus sehr nahe kommen. (Der metaphorische Ausdruck, daß sich zwei Energieniveaus "abstoßen", ist deswegen ungünstig, weil er ein nichtexistierendes Gesetz suggeriert, nach dem von zwei Niveaus $E_i < E_{i+1}$ E_i immer kleiner als E_{i+1} sein müsse. Daß aber $E_i(F) < E_{i+1}(F)$ bei nichtentarteten Systemen für alle Felder F gilt, ist trivial.)

Mit dem Phänomen, daß sich zwei Niveaus sehr nahe kommen, verändern sich die dazu gehörigen Eigenfunktionen sehr stark bei Änderung des Feldes F ($\partial\psi/\partial F$ ist groß); mit den Eigenfunktionen auch die Übergangsmomente; mit den Übergangsmomenten auch die Absorptionsintensitäten. So ist es typisch für Fermi - Resonanzen, daß Niveaus für $F < F_{\text{Fermi}}$ intensiv sind und für $F > F_{\text{Fermi}}$ schwach werden und umgekehrt (vgl. Abb. (5.8) und Kap. (8.2)).

In der Spektroskopie kennt man Absorptionsprofile mit einem schmalen Intervall hoher Transmission (Evans Holes) (Lit.9). Das ist ein charakteristisches experimentelles Anzeichen für eine Fermi - Resonanz.

1.4. Homokonjugierte und heterokonjugierte Wasserstoffbrücken

Experimentelle Resultate (Lit.10 - 12) zeigten, daß nicht nur homokonjugierte geladene ($B^+H \cdots B \rightleftharpoons B \cdots H^+B$), sondern auch heterokonjugierte ungeladene ($AH \cdots B \rightleftharpoons A^- \cdots H^+B$) Wasserstoffbrücken in Lösung IR - Kontinua aufweisen. Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß der Ladungszustand der Brücken die Kontinua nicht verursachen kann. Aus theoretischer Sicht ist das Absorptionskontinuum durch die Struktur der Potentialfläche bestimmt. Eine so große

Polarisierbarkeit (und damit ein so ausgeprägtes Kontinuum) wie bei den homokonjugierten Brücken wird man nur erwarten können, wenn auch die Potentialflächen zu heterokonjugierten Systemen ein Doppelminimum aufweisen. Nun ergaben SCF-Rechnungen (Lit.13), daß die Systeme $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{HBr}$ und $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ nur ein Einfachminimum aufweisen: Das Proton bleibt vollständig an der Säure lokalisiert. Diese Resultate zeigen, daß die Protonentransfergleichgewichte in der Gasphase $\text{AH} \cdots \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- \cdots \text{H}^+ \text{B}$ (in die SCF-Rechnungen wurden keine Umgebungsmoleküle mit einbezogen) üblicherweise vollständig nach links verschoben sind. Dasselbe zeigt sich auch experimentell: Selbst bei einem so extremen Donor-Akzeptor-Paar wie Trifluoressigsäure/Trimethylamin wurde in der Gasphase kein Protontransfer gemessen (Lit.13a). In Lösung ändert sich diese Eigenschaft jedoch grundlegend: Dasselbe System liegt in Tetrachlorkohlenstoff fast völlig in der polaren Struktur vor.

Dieses ganz unterschiedliche Verhalten einer heterokonjugierten Brücke in Gasphase und Lösung kann man sich folgendermaßen erklären: Der polare Komplex $\text{A}^- \cdots \text{H}^+ \text{B}$ ist ein Dipol. Er liegt in einem polaren Medium deswegen bevorzugt vor, weil die Dipol-Dipol-Wechselwirkung energetisch günstiger ist. In diesem Zusammenhang spricht man von der Ausbildung eines Reaktionsfeldes. Der so entstandene höhere Ordnungsgrad entspricht einer starken Enthalpie- und Entropieabnahme.

Es stellte sich die Frage, ob man das unterschiedliche Verhalten in Gasphase und Lösung auch in der Rechnung verstehen kann. Hierzu wird in Kap. 4 die Potentialfläche des Komplexes $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ verwandt. Dieser Komplex ist eines der wenigen Beispiele für ungeladene heterokonjugierte Brücken mit zwei Minima (allerdings unterschiedlich tief) in der Gasphase. Dies liegt an den sehr sauren Protonendonatoren und den sehr basischen Protonenakzeptoren. Welche Polarisierbarkeit sich hier ergeben würde, war auch insofern eine offene Frage, als die Dipolmomentfläche ganz anders aussieht als bei homokonjugierten Brücken: Bei homokonjugierten Brücken ändert das Dipolmoment sein Vorzeichen, wenn sich das Proton von der einen zur anderen Seite der Brücke bewegt. Demgegenüber ist das Dipolmoment bei heterokonjugierten Brücken unsymmetrisch. Es ist klein, wenn die unpolare und groß, wenn die polare Struktur vorliegt. Man kann

erwarten, daß die Protonenpolarisierbarkeit am größten ist, wenn die beiden Minima ausgeglichen sind; das ist nur mit Dipolwechselwirkung ($F \neq 0$) der Fall. Deshalb kommt der Simulation der Umgebung mit einem Dipolwechselwirkungsterm (Kap. 4) $\mu \cdot F$, der der Potentialfläche überlagert wird, in dieser Rechnung eine besondere Bedeutung zu.

1.5. Protonenleitung

Engelhardt und Riehl (Lit.14) untersuchten die Protonenleitfähigkeit von Eis. Sie nimmt bei abnehmender Temperatur zunächst zu. Die Autoren verbinden dieses Ergebnis mit der Vorstellung, daß die Wasserstoffbrücken bei tieferen Temperaturen stabiler sind. Unter 100 K nimmt die Leitfähigkeit jedoch ab. Es wurde postuliert, daß dann die Reorientierung der OH - Gruppen geschwindigkeitsbestimmend wird.

Ein weiteres Beispiel für Brückensysteme sind Phosphationen, die zu Polyaminosäurefilmen zugegeben wurden. Sie können wasserstoffverbrückte Ketten und Netze bilden. Dies zeigt sich an einem sehr starken Infrarotkontinuum (Lit.15).

Protonenleitung als eine Folge von Protontransferprozessen in Wasserstoffbrücken wurde von Zundel (Lit.16) für Imidazolgruppen von Histidinresten postuliert. Analog dem Grotthus - Mechanismus wird das Proton dabei immer nur um eine Wasserstoffbrücke verschoben. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, das z. B. durch Konformationsumwandlung entstehen kann, wandert das Proton von Imidazol - zu Imidazolgruppe.

Ein viel untersuchtes Molekül, bei dem eine Wasserstoffbrückenkette als Protonenleiter postuliert wurde, ist das Bakteriorhodopsin (Lit.17). Der Photozyklus dieses Moleküls ist gut bekannt (Lit.18). In (Lit.17) wird postuliert, daß die an den Tyrosinen sitzenden OH - Gruppen Protonen vom aktiven Zentrum, wo Photonen absorbiert werden, nach außen leiten.

In diesem Zusammenhang stehen die in Kap. 5 durchgeführten Rechnungen an Ameisensäure - Wasser - Formiatsystemen. Diese Systeme sind Modelle für Wasserstoffbrückenketten, die - wie die Rechnung zeigt - sehr große Polarisierbarkeiten aufweisen.

2. Theoretische Grundlagen

Für ein Mehrteilchensystem aus N Kernen mit den Koordinaten $(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \dots, \underline{R}_N) \equiv \underline{R}$ und n Elektronen mit den Koordinaten $(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_n) \equiv \underline{r}$ setzt sich der Hamilton-Operator H aus den beiden kinetischen Anteilen T^k und T^e , der potentiellen Energie zwischen den Kernen (V^{kk}), der potentiellen Energie zwischen Kernen und Elektronen (V^{ke}), sowie der potentiellen Energie zwischen den Elektronen (V^{ee}) zusammen:

$$H(\underline{R}, \underline{r}) = T^k(\underline{P}) + T^e(\underline{p}) + V^{kk}(\underline{R}) + V^{ke}(\underline{R}, \underline{r}) + V^{ee}(\underline{r})$$

$$\underline{R} = (\underline{R}_1, \underline{R}_2, \dots, \underline{R}_N) \quad \underline{r} = (\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_n)$$

$$\underline{P} = (\underline{P}_1, \underline{P}_2, \dots, \underline{P}_N) \quad \underline{p} = (\underline{p}_1, \underline{p}_2, \dots, \underline{p}_n)$$

$$\underline{P}_I^2 = -\hbar^2 \Delta_I \quad (I = 1, \dots, N) \quad \underline{p}_i^2 = -\hbar^2 \Delta_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (2.1)$$

$$T^k(\underline{P}) = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \underline{P}_I^2 / M_I \quad (2.1a)$$

$$T^e(\underline{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n \underline{p}_i^2 \quad (2.1b)$$

$$V^{kk}(\underline{R}) = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N e^2 Z_I Z_J / |\underline{R}_I - \underline{R}_J| \quad (2.1c)$$

$$V^{ke}(\underline{R}, \underline{r}) = \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n e^2 Z_I / |\underline{R}_I - \underline{r}_i| \quad (2.1d)$$

$$V^{ee}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n e^2 / |\underline{r}_i - \underline{r}_j| \quad (2.1e)$$

M_I , Z_I und $\underline{P}_I$ sind die Masse, die Kernladungszahl und der zu $\underline{R}_I$ kanonisch-konjugierte Impuls des I -ten Korns. m und e sind Elektronenmasse und Elektronenladung, $\underline{p}_i$ der kanonisch-konjugierte Impuls des i -ten Elektrons (Lit.19).

2.1. Die Born - Oppenheimer - Näherung: Separation von Elektronen - und Kernbewegung

Die im Vergleich zu den Elektronen viel schwereren Kerne bewegen sich im Mittel viel langsamer als die Elektronen; die Kerne erscheinen den Elektronen näherungsweise als positive Punktladungen. In dieser Näherung passen sich die Elektronen simultan an die Kernbewegung an: die Elektronenverteilung befindet sich zu jedem Zeitpunkt in einem stationären Zustand, der der augenblicklichen Kernanordnung entspricht (adiabatische Näherung). In der Born - Oppenheimer - Näherung werden die Kerne als ruhend angesehen ($T^k = 0$). Dies hat zur Folge, daß die Kernkoordinaten im Hamiltonoperator nur noch die Funktion von Parametern haben. Faßt man die drei potentiellen Energien

$$V^{kk}(\underline{R}) + V^{ke}(\underline{R}, \underline{r}) + V^{ee}(\underline{r}) =: V(\underline{R}, \underline{r}) \quad (2.2)$$

zusammen, so vereinfacht sich die Schrödinger - Gleichung zu:

$$\{T^e(\underline{p}) + V(\underline{R}, \underline{r})\} \Psi^e(\underline{R}, \underline{r}) = E(\underline{R}) \Psi^e(\underline{R}, \underline{r}) \quad (2.3)$$

Die Energie der Elektronenbewegung $E(\underline{R})$ läßt sich für fest vorgebbare Koordinaten $\underline{R}$ punktweise berechnen. Mathematisch bedeutet die Born - Oppenheimer - Näherung die Separation der Kernbewegung von der Elektronenbewegung.

Die Schrödingergleichung für die Kernbewegung lautet dann:

$$\{T^k(\underline{P}) + E(\underline{R})\} \Psi_l^k(\underline{R}) = \varepsilon_l \Psi_l^k(\underline{R}) \quad (2.4)$$

Diese Gleichung für verschiedene Systeme zu lösen, daraus die spektroskopischen Daten und die Polarisierbarkeit zu ermitteln, war die Hauptaufgabe in der vorliegenden Arbeit.

2.2. Potentialflächen

$E(\underline{R})$ nennt man Potentialfläche, Potentialhyperfläche oder Energiefläche. $E(\underline{R})$ enthält auch die kinetische Energie der Elektronen, ist aber für die abseparierte Kernbewegung die potentielle Energie. Die Born - Oppenheimer - Näherung hat nicht nur deswegen eine große Bedeutung, weil sie die quantenmechanische Rechnung vereinfacht.

Denn durch die Trennung von Elektronen- und Kernbewegung (Gl. 2.3) entsteht erst der Begriff "Potentialfläche $E(\underline{R})$ ", der eine anschauliche Vorstellung von der Molekülstruktur vermittelt. Ohne diese Näherung könnte man nur von Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Kerne sprechen.

Da die Potentialfläche nicht von den Kernmassen abhängt, haben alle Isotopen Moleküle dieselbe Potentialfläche $E(\underline{R})$.

In der Energiefläche $E(\underline{R})$ gibt es einen Weg minimalen Potentials, den man Reaktionsweg nennt (Potentialflächen bieten die Möglichkeit, das Energieprofil chemischer Reaktionen zu bestimmen). Aus den Reaktionswegen von Wasserstoffbrücken - Potentialflächen kann man auf die Orte größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit von einem oder mehreren Brückenprotonen schließen (Kap. 5).

2.3. Dipolmomentflächen

Als Ergebnis einer SCF - Rechnung ergibt sich neben einem Punkt $E(\underline{R}_0)$ zur Potentialfläche auch zu jeder Raumrichtung jeweils ein Dipolmomentpunkt $\mu_x(\underline{R}_0)$, $\mu_y(\underline{R}_0)$ und $\mu_z(\underline{R}_0)$ für die feste Kernkonstellation $\underline{R}_0$. Diese Dipolmomente errechnen sich aus den Elektronenwellenfunktionen:

$$\mu(\underline{R}) = \int |\Psi^e(\underline{R}, \underline{r})|^2 \cdot e \left(\sum_{I=1}^N Z_I \cdot \underline{R}_I + \sum_{i=1}^n \underline{r}_i \right) d\underline{r} \quad (2.5)$$

2.4. Die SCF - Methode

2.4.1. Ab - initio - Rechnungen

Von den verschiedenen SCF - Varianten soll hier nur die SCF - ab - initio - Methode umrissen werden, weil mit dieser Methode die Potentialflächen in Kap. 4 und 5 berechnet wurden. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß als Inputdaten lediglich Masse, Ladung und Spin der Kerne und Elektronen sowie die Plancksche Konstante eingehen. Außerdem gehen ad hoc gewählte Basisfunktionen ein. Die Genauigkeit der Rechnung hängt wesentlich von der Wahl dieser Basisfunktionen ab; denn ein solcher Basisfunktionensatz ist im mathematischen Sinne unvollständig und muß deshalb auf das zu berechnende Molekül gut adaptiert sein.

2.4.2. Separation in Eielektronenbewegungen

Wegen der Elektronenwechselwirkung V^{ee} ist eine Separation von Gl. (2.1) in Gleichungen für einzelne Elektronen auch bei festen Kernen nicht möglich. Wenn man die Elektronenbewegung in der Form

$$\sum_{i=1, i \neq j}^n \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n V^{ee}(r_{ij}) \right\} \approx \sum_{i=1}^n \bar{V}(r_i) \quad (2.6)$$

approximiert, gelangt man jedoch zu einem separierbaren Ersatzproblem, dessen Wellenfunktionen Näherungen für die Eigenfunktionen des vollständigen Hamilton - Operators sind. "Separierbar" wird hier lediglich in einem abgeschwächten Sinn gebraucht: Die Kopplung der Eielektronengleichungen wird auf die effektiven Potentiale $V(r_i)$ verlagert. Diese Potentiale sind nämlich nicht wie der exakte Elektronenwechselwirkungsterm V^{ee} gegeben, sondern hängen von den Wellenfunktionen der anderen Gleichungen ab. Um die richtigen $V(r_i)$ (und damit die richtige Grundzustandsenergie) zu finden, ist ein Iterationsprozeß erforderlich: Aus ad hoc vorgegebenen Wellenfunktionen werden die $V(r_i)$ berechnet. Mit diesen $V(r_i)$ werden bessere Wellenfunktionen errechnet usw. Dieser Prozeß ist beendet, wenn sich Wellenfunktionen und $V(r_i)$ nicht mehr ändern. Das Ergebnis ist dann selbstkonsistent. Der Iterationsprozeß führt also erst schrittweise zur Separation und liefert gleichzeitig das Ergebnis der sukzessive separierten Gleichungen.

Physikalisch bedeutet dieses Vorgehen, daß die Bewegung eines Elektrons nicht mehr von der Lage aller anderen Elektronen abhängt, sondern nur noch von einem mittleren Feld $V(r_i)$, das von diesen Elektronen herrührt (Lit.21).

2.4.3. Korrelation der Elektronenbewegungen

Die Elektronenbewegungen sind wegen zweier Phänomene korreliert. Dies ist zum einen die aus der Ununterscheidbarkeit der Elektronen folgende Symmetrie der Wellenfunktionen (Pauli - Prinzip), zum anderen die Coulomb - Abstoßung. Die Korrelation zwischen den Elektronen wird durch den Symmetriotyp des Ortsanteils der Wellenfunktionen festgelegt. Deswegen führen z. B. Zustände mit unterschiedlichem Gesamtspin zu einer unterschiedlichen Grundzustandsenergie: in Parazuständen sind die Ortsanteile der Wellenfunktionen symmetrisch, in Orthozuständen ist der Ortsanteil der Wellenfunktionen antisymmetrisch.

Beachtet man die Symmetrie der Wellenfunktionen nicht (Hartree – Methode), so treten in dieser groberen Näherung keine für die chemische Bindung charakteristischen Austauschintegrale auf (Lit.23).

Die Symmetrie der Mehrteilchenwellenfunktion ist durch die Ununterscheidbarkeit der Elektronen bedingt: die Austauschintegrale existieren nur aufgrund der Mehrteilchen Wellenfunktionen. Daß Austauschintegrale klassisch nicht interpretierbar sind, hängt damit zusammen, daß man die Ununterscheidbarkeit der Elektronen klassisch nicht interpretieren kann.

In der Hartree – Fock – Näherung sind die Wellenfunktionen aus antisymmetrischen Produkten von Einteilchenwellenfunktionen ψ (Slater – Determinante) zusammengesetzt:

$$\Phi = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Der Index von Ψ bezieht sich auf die Nummer des Zustandes, das Argument auf die Nummer des Elektrons. Jede Einteilchenwellenfunktion wird im LCAO – MO – Ansatz als Linearkombination aus den Basisfunktionen dargestellt:

$$\Psi_k(1) = \sum_{j=1}^m c_{jk} \varphi_j(1) \quad (2.8)$$

(Lit.22,23,24) Die Orbitalenergien und die LCAO – MO – Koeffizienten c_{jk} sind die Eigenwerte und Eigenvektoren eines verallgemeinerten Eigenwertproblems (Roothaansche Gleichungen).

Die das Pauli – Prinzip automatisch berücksichtigende Slater – Determinante ist die exakte Lösung eines wechselwirkungsfreien Mehrteilchenproblems. Die exakte Lösung des vollen Problems (Gl.2.1) mit der Wechselwirkung V^{ee} (Gl.2.1) ist deswegen in dieser Form nicht darstellbar; daraus erkennt man den Näherungscharakter der Hartree – Fock – Methode.

Die zweite Ursache für die korrelierte Elektronenbewegung liegt in der Coulomb – Abstoßung der Elektronen (Potentialanteil V^{ee}). Diese Eigenschaft geht beim Übergang zu einem separierbaren Ersatzproblem verloren. Die durch die Coulombsche Abstoßung der Elektronen bedingte Korrelation der Elektronenbewegungen muß deshalb durch eine gesonderte Berechnung der Korrelationsenergie erfolgen (Lit.21,22).

4.2.4. Ein zweites Kriterium zur Optimierung der Basisfunktionen

Neben dem Ritzschen Variationsprinzip kann man noch das folgende Kriterium zur Optimierung der Basisfunktionen verwenden:

Erhält man mit zwei unterschiedlichen Basissätzen Potentialflächen $E_1(\underline{R})$ und $E_2(\underline{R})$ mit

$$E_1(\underline{R}) - E_2(\underline{R}) = \text{const.}$$

für beliebige $\underline{R}$, so sind beide Potentialflächen physikalisch gleichwertig und beide Basissätze sind optimal. In diesem Fall ist in der Regel auch die Differenz zwischen den beiden Potentialflächen sehr klein. Optimierung der Basisfunktionsparameter η_i ($i = 1, \dots, n$) (bei Gaußfunktionen sind die η_i Stauchungs- und Verschiebungsparameter) bedeutet deshalb, eine Potentialfläche $E(\underline{R})$ zu finden, die beim Übergang $\eta_i \rightarrow \eta_i + \Delta\eta_i$ ($i = 1, \dots, n$) im Idealfall physikalisch gleich bleibt, d. h. nicht "verbeult" wird.

2.4.5. Basisfunktionen und Basisfunktionsgruppen

Man unterscheidet drei Typen von Basisfunktionen: reine Gaußfunktionen, Produkte aus Polynomen mit kartesischen Koordinaten und Gaußfunktionen sowie Produkte aus Polynomen (r^n) mit Exponentialfunktionen ($\exp(-a \cdot r)$) und Kugelflächenfunktionen (STO 's). Die letzte Gruppe ist auf die Verhältnisse in Atomen und Molekülen am besten adaptiert (vgl. Wasserstoff-Eigenfunktionen). Der Nachteil bei diesen Basisfunktionen besteht darin, daß sie äußerst schwierig zu integrieren sind.

Mit größer werdender Basis steigt der Rechenaufwand stark an. Eine Möglichkeit, den Rechenaufwand zu begrenzen, besteht in der Einführung von Funktionsgruppen, also Linearkombinationen aus Basisfunktionen. Die Koeffizienten zu den Basisfunktionen in einer Gruppe bleiben während der Rechnung fest.

Bei Gaußfunktionen als Basisfunktionen bietet sich z. B. eine Funktionsgruppe aus zwei Gaußfunktionen zur Darstellung eines p -Orbitals an. Die Zentren dieser beiden Basisfunktionen liegen dabei symmetrisch zum Kern.

Bei der Berechnung eines Moleküls muß man von Atomorbitalen ausgehen. Diese sind aber aus früheren Rechnungen in der Regel gut bekannt und können durch Funktionsgruppen kompakt dargestellt werden.

3. Weiterentwicklung von Rechenverfahren

3.1. Eindimensionale stationäre Schrödingergleichung

3.1.1. Einleitung

Es wird eine shooting - Methode beschrieben, die den Numerov - Algorithmus für die Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung benutzt. Die Energie E ist dabei Input - Parameter; die Energieeigenwerte werden durch einen Iterationsprozeß ermittelt.

Die Methode hat folgende Vorteile:

1. Die Genauigkeit der Lösungen ist sehr hoch (Energieeigenwerte bis zu 14 Stellen)
2. Auch sehr hohe Zustände können berechnet werden.
3. Das Potential kann sehr kompliziert aussehen.
4. Die Methode ist mathematisch einfach.
5. Die Rechnerzeit ist klein.

All diese Vorteile werden an verschiedenen Beispielen erläutert.

3.1.2. Berechnungsmethode

Es wird eine shooting - Methode benutzt (Lit.25,26,27,28), d.h. eine rekursive Berechnung von Wellenfunktionswerten. Im Unterschied zu sonstigen Methoden (Lit.29) hat dieses Vorgehen den Vorteil, daß keine Basisfunktionen erforderlich sind und so die Berechnung nicht an ein bestimmtes Potential adaptiert werden muß.

Die stationäre Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} y(x) + (V(x) - E)y(x) = 0 \quad (3.1)$$

$$\Leftrightarrow \frac{d^2}{dx^2} y(x) = u(x) y(x) \quad , \text{ wobei } u(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)$$

hat als Differentialgleichung zweiter Ordnung zwei linear unabhängige Lösungen Ψ_1 und Ψ_2 :

$$y(x) = c_1 \cdot \Psi_1(x) + c_2 \cdot \Psi_2(x) \quad (3.2)$$

Die Koeffizienten c_1 und c_2 sind abhängig von den Randbedingungen. Nur, wenn E Eigenwert ist, verschwindet eine Lösung exponentiell für $x \rightarrow \pm\infty$. Diese Lösung Ψ_1 hat physikalische Bedeutung, wobei in Gl. (3.2) $c_1 \neq 0$ und $c_2 = 0$. Die andere Lösung Ψ_2 wächst exponentiell für $x \rightarrow \pm\infty$ an (Lit.29). Wenn E kein Eigenwert ist, wächst auch Ψ_1 wenigstens für $x \rightarrow -\infty$ oder $x \rightarrow +\infty$ an.

Wie kann man die exponentiell ansteigende Lösung $\Psi_2(x)$ eliminieren? Abb. (3.1) zeigt Lösungen von Gl. (3.1) für das Potential $V(x) = 1/2 \cdot x^2$ des harmonischen Oszillators ($m = \omega = \hbar = 1$) für $E = 10.5$ (10. angeregter Zustand). Abb. (3.1a) zeigt die physikalisch relevante quadratintegrale Lösung $\Psi_1(x)$ und Abb. (3.1b) die zweite linear unabhängige Lösung $\Psi_2(x)$, die mit wachsendem $|x|$ exponentiell ansteigt. In Abb. (3.1c) ist eine Linearkombination aus beiden Lösungen dargestellt, wobei c_2 sehr viel kleiner gewählt ist als c_1 . Der Bereich, in welchem der Anteil von Ψ_1 groß ist, wird im folgenden als "innerer Bereich" bezeichnet; der Bereich, in dem Ψ_2 exponentiell ansteigt, als "äußerer Bereich".

Die Idee dieses Verfahrens besteht darin, $y(x)$ (gemäß dem unten beschriebenen Numerov - Algorithmus) zu berechnen, indem man von einer äußeren Region aus startet. Abb. (3.1d) zeigt schematisch den linken Bereich von Abb. (3.1c) mit den beiden Anfangsbedingungen

$$y_1 = y(x_1) \text{ und } y_2 = y(x_2).$$

Diese Anfangsbedingungen bestimmen die Koeffizienten c_1 und c_2 :

$$\begin{aligned} c_1 \cdot \Psi_1(x_1) + c_2 \cdot \Psi_2(x_1) &= y_1 \\ c_1 \cdot \Psi_1(x_2) + c_2 \cdot \Psi_2(x_2) &= y_2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Aus (Gl. 3.3) folgt

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{\Psi_1(x_1) \cdot y_2 - \Psi_1(x_2) \cdot y_1}{\Psi_2(x_2) \cdot y_1 - \Psi_2(x_1) \cdot y_2} \quad (3.4)$$

Dieser Quotient ist angenähert 0 ($c_1 \gg c_2$), wenn

$$\Psi_2(x_2) \cdot y_1 - \Psi_2(x_1) \cdot y_2 \gg \Psi_1(x_1) \cdot y_2 - \Psi_1(x_2) \cdot y_1 \quad (3.5)$$

Diese Bedingung ist im äußeren Bereich erfüllt, wenn y_1 und y_2 von

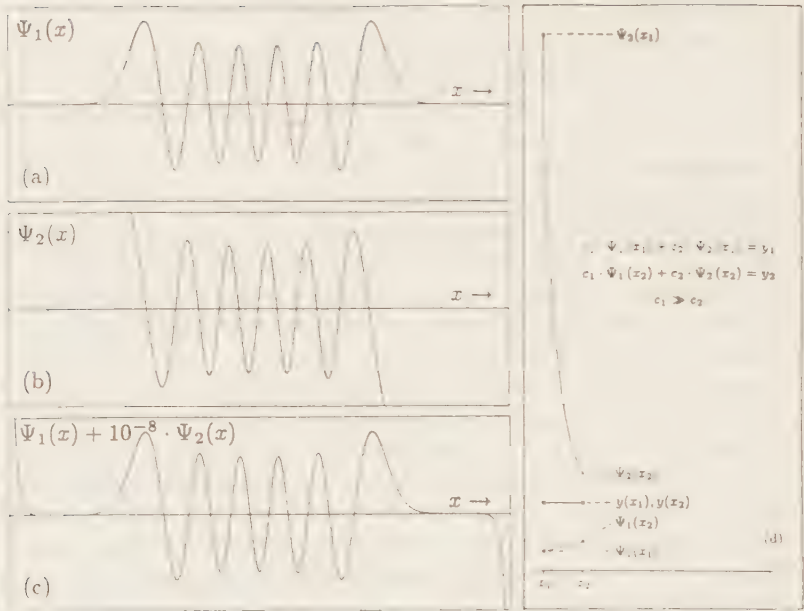


Abb. (3.1) Überlagerung der beiden linear unabhängigen Lösungen Ψ_1 (exponentiell abfallend) und Ψ_2 (exponentiell ansteigend) für das Potential $V(x) = 1/2 \cdot x^2$ und $E = 10.5$ (10. angeregter Zustand, harmonischer Oszillator)

- (3.1a) exponentiell abfallende (physikalische) Lösung Ψ_1
- (3.1b) exponentiell ansteigende Lösung Ψ_2
- (3.1c) Überlagerung von beiden Lösungen (Ψ_2 sehr wenig gewichtet)
- (3.1d) Schematische Darstellung der linken Seite von Abb. (3.1c)

vergleichbarer Größe sind. Unter diesen Bedingungen erhält man die physikalische Lösung Ψ_1 , wobei der Einfluß von Ψ_2 vernachlässigbar ist, weil c_2 annähernd null ist.

Bei diesem Lösungsverfahren werden also zwei entgegengesetzte Eigenschaften der beiden linear unabhängigen Lösungen benutzt: Ψ_1

verschwindet für große x - Werte, hingegen wächst ψ_2 exponentiell an.

Mit $(y_n, n=1, \dots, N)$ ist auch $(c \cdot y_n, n=1, \dots, N)$ eine Lösung (Gl. 3.2). Der Wechsel der Anfangsbedingungen $(y_1, y_2) \rightarrow (c \cdot y_1, c \cdot y_2)$ streckt lediglich die Ordinatenwerte um einen konstanten Faktor c . Deshalb kann - ohne Beschränkung der Allgemeinheit - y_1 als fester Wert (z. B. $y_1 = 1$) gewählt werden.

Gl. (3.1) wird durch den Numerov - Algorithmus gelöst, der im folgenden abgeleitet wird. Im Bereich x_1 bis x_N werden N Funktionswerte y_i ($i=1, \dots, N$) berechnet mit den Anfangsbedingungen $y_1 = y(x_1)$ und $y_2 = y(x_2)$. y wird für $x = x_{n+1}$ und $x = x_{n-1}$ in einer Taylorreihe entwickelt, wobei $n = 2, \dots, N-1$:

$$y_{n+1} = y_n + \Delta x \cdot y'_n + \frac{\Delta x^2}{2} y''_n + \frac{\Delta x^3}{6} y'''_n + \frac{\Delta x^4}{24} y^{IV}_n + \dots \quad (3.6)$$

$$y_{n-1} = y_n - \Delta x \cdot y'_n + \frac{\Delta x^2}{2} y''_n - \frac{\Delta x^3}{6} y'''_n + \frac{\Delta x^4}{24} y^{IV}_n + \dots \quad (3.7)$$

Die ungeraden Ableitungen neutralisieren sich gegenseitig nach Addition von Gl. (3.6) und (3.7). Es folgt

$$\frac{y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1}}{\Delta x^2} = y''_n + \frac{\Delta x^2}{12} y^{IV}_n + \dots \quad (3.8)$$

Mit Gl. (3.1) erhält man für die 4. Ableitung folgendes:

$$y_n^{IV} = \frac{d^2}{dx^2} (u_n \cdot y_n) |_{x=x_n} = \frac{u_{n+1} \cdot y_{n+1} - 2u_n \cdot y_n + u_{n-1} \cdot y_{n-1}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen von Gl. (3.9) in Gl. (3.8) und Ersetzen von y'' durch $u_n y_n$ (Gl. 3.1) erhält man eine Rekursionsformel, mit der man y_{n+1} aus y_n und y_{n-1} berechnen kann:

$$y_{n+1} = \frac{1}{1 - \frac{\Delta x^2}{12} u_{n+1}} \left[\left(2 + \frac{10\Delta x^2}{12} u_n \right) y_n - \left(1 - \frac{\Delta x^2}{12} u_{n-1} \right) y_{n-1} \right] \quad (3.10)$$

Dieser Numerov - Algorithmus ist besonders geeignet für Differentialgleichungen 2. Ordnung, die keine 1. Ableitung enthalten.

Ein Verfahren, das auch den Numerov - Algorithmus, aber eine andere Konvergenzbedingung für die Eigenwerte verwendet, wurde von

Cooley entwickelt (Lit.27). Dieses Verfahren wurde durch verschiedene Autoren getestet (Lit.30 - 34) und mit anderen Methoden verglichen (Lit.35 - 37). Die Anwendung beschränkte sich im wesentlichen auf Morse-ähnliche Potentiale, die bei zweiatomigen Molekülen eine große Rolle spielen. Das Cooley-Verfahren berechnet - einmal von links, einmal von rechts kommend - die Funktionswerte y_i ($i = 1, \dots, k$) und z_j ($j = k, \dots, N$) bis zu einem gemeinsamen Überlappungsbereich. Die linken Funktionswerte ($y_1, y_2, \dots, y_k$) und die rechten Funktionswerte ($z_k, z_{k+1}, \dots, z_N$) werden durch die Bedingung $y_k = z_k$ einander angeglichen. Wenn die Steigungen an der Stelle x_k gleich sind ($y'_k = z'_k$), ist ein Eigenwert E gefunden.

In der Methode, die hier dargestellt ist, gibt es nur Randbedingungen an einer Seite (z. B. bei $x = x_1$ und $x = x_2$). Es ist das Ziel, durch Variation der Energie E (E ist Inputparameter) auch eine physikalische Randbedingung auch auf der anderen Seite zu erhalten. Für die beste Randbedingung ($|y_N(E)| = \text{Minimum}$) ist E der numerische Eigenwert. Das entwickelte Programm berechnet den Energiestartwert durch Zählen der Nullstellen. Die gewünschten Eigenwerte können in einem einzigen Lauf berechnet werden - ähnlich wie bei einem Matrix-Eigenwertproblem.

Um die Eigenwerte E zu bestimmen, wird das folgende Kriterium (Lit.38) benutzt: Eine notwendige Bedingung dafür, daß die gefundenen Funktionen Eigenfunktionen sind, ist, daß sie mit wachsendem x im rechten äußeren Bereich möglichst gut gegen null gehen. Es geht also darum, die Energie E zu finden, für die $y(x_N)$ minimal wird. Diese Vorgehensweise ist in Abb. (3.2) für den 2. angeregten Zustand des harmonischen Oszillators dargestellt. In den Abb. (3.2a - 3.2e) sind jeweils 11 Funktionen dargestellt, die zu den Energiewerten

$$E = 2.5 \pm k \cdot 10^l \quad (k = 0, \dots, 5 \text{ und } l = -1, -4, -7, -10, -13)$$

gehören. Diese Funktionen wurden mit der zu beschreibenden Methode ermittelt. Die Abb. (3.2a - e) zeigen, daß mit $E = 2.5$ die Funktion y der x -Achse am nächsten kommt. $E = 2.5$ ist der Eigenwert und stimmt mit dem analytischen Wert bis auf 13 Stellen überein. Die Funktionen y mit $E < 2.5$ haben nur zwei Nullstellen, die anderen Funktionen y ($E > 2.5$) drei Nullstellen. Zwischen diesen E -Werten ist der Eigenwert zu suchen.

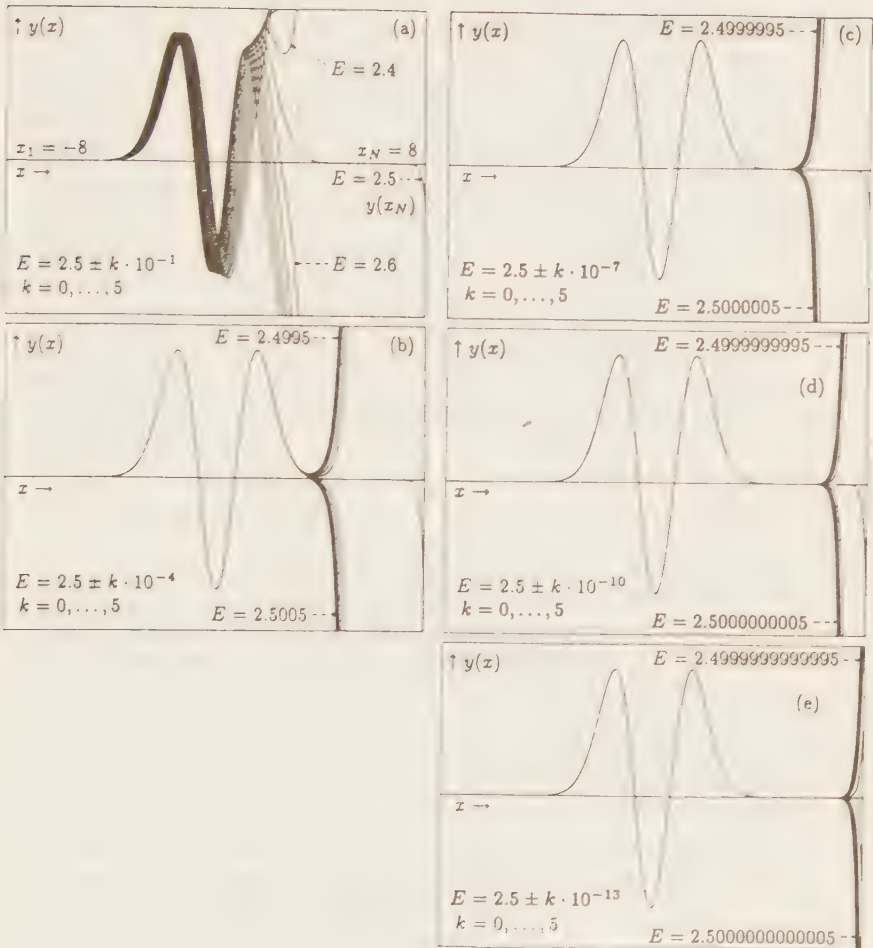


Abb. (3.2) Funktionen in der Nähe des 2. angeregten Zustandes $E = 2.5$ (harmonischer Oszillator). Die besten Lösungen ergeben sich im Bereich $E = 2.5 \pm 10^{-13}$

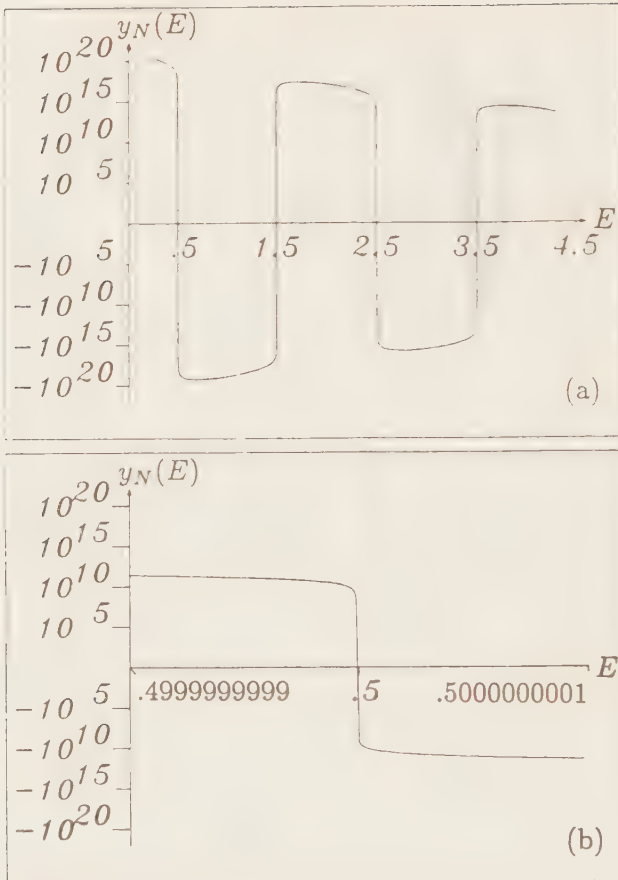


Abb. (3.3a) $y_N(E)$ ist der am weitesten rechts liegende Funktionswert $y(x_N)$ für die Energie E . $y_N(E)$ ist sowohl in positiver wie auch in negativer Richtung logarithmisch aufgetragen. Die Nullstellen von $y_N(E)$ sind die Energieeigenwerte (harmonischer Oszillator)

(3.3b) ergibt sich aus (3.3a) durch Streckung in E -Richtung um den Faktor $2 \cdot 10^{10}$ in der Nähe von $E = 0.5$. Diese Abb. zeigt die große Steilheit von $y_N(E)$ in der Nähe eines Eigenwertes und die hohe Genauigkeit der Methode

Abb. (3.3a) zeigt, wie die Eigenwerte systematisch gefunden werden. In dieser Abbildung wird $y(x_N) = y_N$ als Funktion von E gezeigt (harmonischer Oszillator: $m = \omega = \hbar = 1$). Die Eigenwerte sind Nullstellen dieser Funktion. Im Iterationsalgorithmus werden die Nullstellen dieser Funktionen $y(x)$ für jede Energie E gezählt. Wenn die Zahl der Nullstellen um eins anwächst, werden die Funktionswerte $y_N(E_i)$ und $y_N(E_{i+1})$ durch eine kubische Splinefunktion miteinander verbunden. Die Nullstelle dieser Interpolationsfunktion ist der nächste Iterationswert für den Energieparameter E .

Abb. (3.3b) zeigt einen Ausschnitt von Abb. (3.3a), wobei die Abszisse um den Faktor $2 \cdot 10^{10}$ gesteckt ist; dadurch wird die sehr große Steigung dieser Funktion in der Nähe eines Eigenwertes verdeutlicht. Diese große Steigung begünstigt bei der Iteration die rasche Konvergenz.

3.1.3. Konvergenzgeschwindigkeit

Tab. (3.1a) zeigt als Beispiele die Iteration zu den Eigenwerten E_0 und E_{100} des harmonischen Oszillators. Wenn das Vorzeichen von $y(x_N)$ wechselt, ist eine neue Nullstelle aufgetreten. In der Tabelle führt diese Iteration mit vier Schritten zu einer Genauigkeit von 12 Stellen. Eine ähnlich gute Konvergenz wurde für den 40. angeregten Zustand eines Morsepotential (Lit. 29) bei drei verschiedenen Massen m_1 , m_2 und m_3 erhalten. Diese Massen wurden so gewählt, daß die Differenz zwischen dem Energieeigenwert und $E = D$ (Gl. 3.11) sehr klein ist. Die rekursive Berechnung der Funktionswerte wurde hier von großen x -Werten zu kleinen x -Werten hin durchgeführt. Dies führt wegen des größeren Potentialgradienten auf der linken Seite zu einer besseren Konvergenz (Tab. 3.1b). Das Potential lautet:

$$V(x) = D \cdot (1 - e^{-x})^2 \quad (3.11)$$

wobei $D = 10000 \text{ cm}^{-1}$

$$m_1 = 10, \quad m_2 = 9.85, \quad m_3 = 9.805 \text{ (Protonenmassen)}$$

Bei einer Masse $m_3 = 9.805$ reicht der 40. angeregte Energieeigen-

wert bis auf acht Stellen an das Seriengrenzkontinuum heran. Die Wellenfunktion hat dann eine Breite von etwa 500 Einheiten ($x_N = 600$).

Da die Wellenfunktionen in der Nähe des Seriengrenzkontinuums sehr weit hinausreichen, die Steigung dieser Wellenfunktionen aber nur in der Nähe des Minimums stark von Null verschieden ist, wurden zwei verschiedene Schrittweiten Δx gewählt (kleine Schrittweiten für kleine und große Schrittweiten für große x).

Tab. (3.2) zeigt, wie sich das Programm für die drei untersten Niveaus des in Abb. (3.10a) dargestellten 40 - Minima - Potentials zunächst die untere und obere Energiegrenze für jeden Zustand sucht (die ersten neun Zeilen). Die Funktion zur oberen Energiegrenze hat jeweils eine Nullstelle mehr. Danach beginnt zwischen diesen beiden Grenzen die Konvergenz auf einen Eigenwert hin.

E	$y_N(E)$
.123456789012	.136*10 ¹⁶
.223456789012	.641*10 ¹⁵
.323456789012	.260*10 ¹⁵
.423456789012	.709*10 ¹⁴
.523456789012	-.134*10 ¹⁴
.502175291029	-.138*10 ¹³
.500000760271	-.488*10 ⁹
.500000000074	-.480*10 ⁵
.500000000000	-.243*10 ¹

E	$y_N(E)$
100.12345678	.144*10 ²⁵
100.22345678	.103*10 ²⁵
100.32345678	.614*10 ²⁴
100.42345678	.241*10 ²⁴
100.52345678	-.644*10 ²³
100.49981300	.532*10 ²¹
100.49999998	.481*10 ¹⁷
100.50000000	-.474*10 ¹²

Tab. (3.1) Konvergenzgeschwindigkeit

(3.1a) 0. und 100. Zustand des harmonischen Oszillators

Wenn $y_N(E)$ das Vorzeichen wechselt, wurde eine neue Nullstelle gefunden und die Iteration beginnt. Der Endwert $y_N(E) = y(x_N)$ soll größer sein als der Anfangswert $y(x_1)$. Dies ist eine Bedingung dafür, daß $y_N(E)$ im äußeren Bereich liegt.

Wenn E Eigenwert ist, verringert sich $y_N(E)$ um 10 bis 15 Stellen.

$x_1 = -1.5$ $x_N = 35$ $N = 5000$ $m_1 = 10.000$

$E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$y_N(E)$	Nullstellen
9998.000000	$.108 \cdot 10^{31}$	40
9999.500000	$-.255 \cdot 10^{27}$	41
9998.750000	$.119 \cdot 10^{29}$	41
9999.125000	$-.627 \cdot 10^{27}$	41
9999.498749	$-.257 \cdot 10^{27}$	41
9998.816941	$.647 \cdot 10^{28}$	41
9999.012504	$.117 \cdot 10^{27}$	41
9999.022748	$-.204 \cdot 10^{24}$	41
9999.022729	$.546 \cdot 10^{20}$	41
9999.022729		
9999.022750	analytisch	

$x_1 = -1.5$ $x_N = 90$ $N = 5000$ $m_2 = 9.850$

$E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$y_N(E)$	Nullstellen
9999.900000	$.735 \cdot 10^{27}$	40
9999.950000	$-.611 \cdot 10^{25}$	41
9999.925000	$.838 \cdot 10^{26}$	41
9999.937500	$.131 \cdot 10^{26}$	41
9999.945873	$-.288 \cdot 10^{25}$	41
9999.943647	$-.945 \cdot 10^{23}$	41
9999.943582	$-.125 \cdot 10^{22}$	41
9999.943582		
9999.943587	analytisch	

$x_1 = -1.5$ $x_N = 600$ $N = 5000$ $m_3 = 9.805$

$E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$y_N(E)$	Nullstellen
9999.999000	$.108 \cdot 10^{26}$	40
9999.999950	$-.315 \cdot 10^{22}$	41
9999.999475	$.833 \cdot 10^{24}$	41
9999.999712	$.115 \cdot 10^{24}$	41
9999.999948	$-.302 \cdot 10^{22}$	41
9999.999920	$-.399 \cdot 10^{21}$	41
9999.999917	$-.290 \cdot 10^{20}$	41
9999.999917		
9999.999922	analytisch	

(3.1b) Morse - Potential. Die Massen sind so gewählt, daß die berechneten Eigenwerte in der Nähe des Seriengrenzkontinuums (10000 cm^{-1}) liegen.

	y_1	Steigung y_1'	$E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$m_2 = 9.850$	1.0	0.0	9999.943581
	0.0	1.0	9999.943581
	1.0	-10^{10}	9999.943581
$m_3 = 9.805$	1.0	0.0	9999.999917
	0.0	1.0	9999.999926
	1.0	-10^{10}	9999.999926

(3.1c) Einfluß von verschiedenen Randbedingungen auf den Eigenwert E für dasselbe Problem wie in Tab. (3.1b)

Energie	$y_N(E)$	Nullstellenzahl	
.452000	$.109 \cdot 10^{+16}$	0	
.453000	$.338 \cdot 10^{+14}$	0	
.454000	$.156 \cdot 10^{+12}$	0	
.455000	$.105 \cdot 10^{+10}$	2	Suche der Energiegrenzen
.454500	$-.232 \cdot 10^{+10}$	1	
.455500	$-.121 \cdot 10^{+10}$	3	
.455000	$.105 \cdot 10^{+10}$	2	
.456000	$.598 \cdot 10^{+9}$	4	
.455500	$-.121 \cdot 10^{+10}$	3	
.454000	$.156 \cdot 10^{+12}$	0	
.454500	$-.232 \cdot 10^{+10}$	1	
.454250	$.128 \cdot 10^{+11}$		Iteration zu E_0
.454375	$-.338 \cdot 10^{+10}$		
.454327	$-.151 \cdot 10^{+9}$		
.454325	$-.494 \cdot 10^{+7}$		
.454325	$.122 \cdot 10^{+5}$		
.454325			
.454500	$-.232 \cdot 10^{+10}$	1	
.455000	$.105 \cdot 10^{+10}$	2	
.454750	$.223 \cdot 10^{+10}$		Iteration zu E_1
.454625	$-.657 \cdot 10^{+8}$		
.454628	$.172 \cdot 10^{+8}$		
.454628	$-.144 \cdot 10^{+5}$		
.454628			
.455000	$.105 \cdot 10^{+10}$	2	
.455500	$-.121 \cdot 10^{+10}$	3	
.455250	$-.113 \cdot 10^{+10}$		Iteration zu E_2
.455125	$.109 \cdot 10^{+9}$		
.455136	$-.165 \cdot 10^{+8}$		
.455135	$-.326 \cdot 10^{+5}$		
.455135			

Tab. (3.2) Das Rechnerprogramm (Anhang 8.7) sucht sich aufgrund der Nullstellenzahl obere und untere Energiegrenzen, zwischen denen die Lösung liegen muß. Dann beginnt die Konvergenz auf die Eigenwerte hin. Die Zahl der zu begrenzenden Eigenwerte kann vorgegeben werden (vgl. Inputparameter NIVMIN und MAXNIV in Anhang 8.7)

3.1.4. Einfluß der rechnerinternen Genauigkeit

Die Fehlerfortpflanzung aufgrund von Rundungsfehlern führt beim rekursiven Numerov - Algorithmus bei einer rechnerinternen Genauigkeit von 14 Dezimalen (CYBER 995) lediglich zu Energieeigenwerten mit ca. neun Stellen Genauigkeit. Tab. (3.3) zeigt die Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators für verschiedene Schrittzahlen N bei normaler (14 Dezimalen) und doppelter Genauigkeit (28 Dezimalen). Die Konvergenz zum exakten Eigenwert hin ist nur bei doppelter Genauigkeit gegeben. Bei Rechnungen mit einfacher Genauigkeit schwanken die End - Funktionswerte $y_N(E)$ (vgl. Abb. 3.3) ab der 10. Stelle des Parameters E . Wenn die Genauigkeitsanforderungen an den Energieeigenwert (vgl. Inputparameter DE in Anhang (8.7) mehr als neun Stellen betragen, wird die Konvergenzgeschwindigkeit dadurch beeinträchtigt.

N	E (DOUBLE)	E (NORMAL)
1000	.499999999919	.499999999906
2000	.499999999995	.499999999954
4000	.500000000000	.499999999812
8000	.500000000000	.499999999180

Tab. (3.3) Normale (14 Stellen) und doppelte Genauigkeit (28 Stellen) im Vergleich

Alle hier dargestellten Ergebnisse wurden bei doppelter Genauigkeit ermittelt, um sicherzustellen, daß sie von Rundungsfehlern unabhängig sind.

3.1.5. Abhängigkeit der Genauigkeit von den Randbedingungen

Abb. (3.4) zeigt errechnete Eigenwerte zum 10. Zustand des harmonischen Oszillators als Funktion von x_N ($x_N = -x_1$). Die untere Kurve stellt Eigenwerte dar für eine Steigung $(y_2 - y_1)/\Delta x = 0$ und die obere für eine Steigung $(y_2 - y_1)/\Delta x = 10^{10}$. Die Genauigkeit verschlechtert sich um Größenordnungen, wenn x_N zu klein gewählt wird. Die

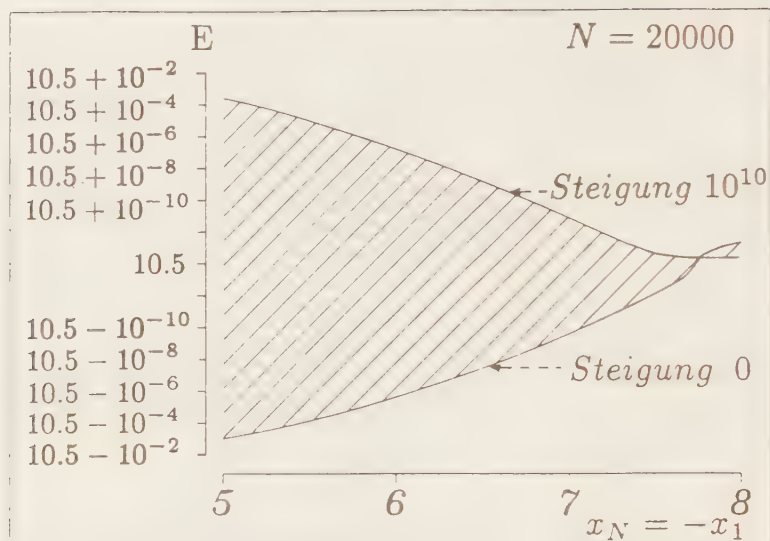


Abb. (3.4) Abhängigkeit des Eigenwertes von den Grenzen $x_N = -x_1$ und der Anfangsbedingung $y'(x_1) = y'_1$ (10. angeregter Zustand des harmonischen Oszillators). Die Eigenwerte $E < 10.5$ als auch die Eigenwerte $E > 10.5$ sind logarithmisch skaliert. Die schraffierte Fläche markiert Eigenwerte, die zu den Anfangsbedingungen $0 < y'(x_1) < 10^{10}$ gehören.

Eigenwerte in der schraffierten Fläche gehören zu einer Steigung, welche größer als 0, aber kleiner als 10^{10} ist. Für betragsmäßig große Werte $x_N = -x_1$ führen die unterschiedlichen Randbedingungen praktisch zum selben Ergebnis.

Tab. (3.1c) zeigt den Einfluß dieser verschiedenen Randbedingungen auf den Eigenwert E für dasselbe Problem wie in Tab. (3.1b).

Abb. (3.5) zeigt die Genauigkeit der Eigenfunktion zum 10. Zustand des harmonischen Oszillators im Falle von verschiedenen $x_N (= -x_1)$ als Differenz zur analytischen Funktion. Diese Differenz stellt im inneren Bereich die exponentiell ansteigende Lösung $\psi_2(x)$ dar (Gl. 3.2, Abb. 3.1b). In Abb. (3.5a) beträgt $x_N = 5.5, 5.6, \dots, 6.0$; in Abb. (3.5b) 7.0, 7.1, ..., 7.5. Abb. (3.5a) zeigt, daß bei zu kleinen x_N die Differenz

zur analytischen Funktion um Größenordnungen größer ist als in Abb. (3.5b), wo die Genauigkeit besser ist als 10^{-8} .

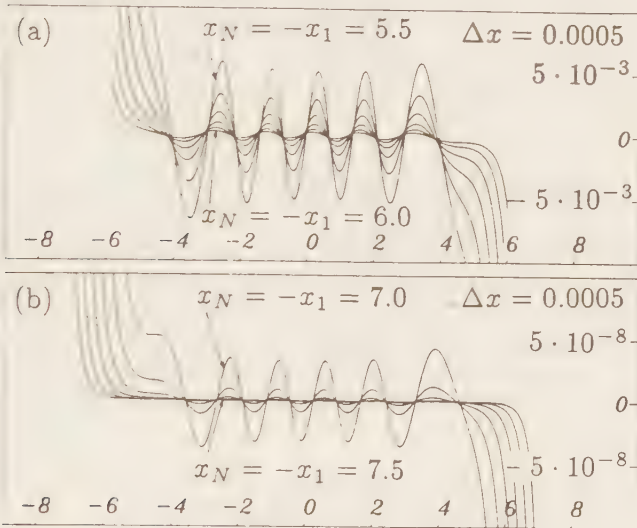


Abb. (3.5) Differenz von numerischen und analytischen Eigenfunktionenwerten in Abhängigkeit von den Grenzen $x_N = -x_1$ (harmonischer Oszillator, 10. Zustand). Mit wachsendem x_N wird die überlagerte Lösung $\Psi_2(x)$ (vgl. Abb. (3.1b)) vermindert.

Die zentrale Aussage von Abb. (3.5) ist in Tab. (3.4) an einem anderen Beispiel dargestellt (harmonischer Oszillator; 100. angeregter Zustand). Akzeptable Grenzen liegen wegen der größeren Breite dieser Funktion erst bei etwa ± 16 . Zudem ist ersichtlich, daß die Wahl von unsymmetrischen Grenzen problemlos ist.

Wählt man zwei unterschiedliche Randbedingungen (in Tab. (3.5) $y(x_1)=1$; $y'(x_1)=0$ und $y(x_1)=1$; $y'(x_1)=10^{10}$) mit $x_N = -x_1$, so fallen die errechneten Energieeigenwerte auch bei sehr geringer Schrittzahl (in Tab. (3.5): $N=50$) dann zusammen, wenn x_1 und x_N in

x_1	x_N	E	$y_N(E)$
-14.00	14.00	100.700474	$-.236 \cdot 10^{-9}$
-15.00	14.00	100.813727	$-.103 \cdot 10^{-10}$
-16.00	14.00	100.814825	$-.428 \cdot 10^{-7}$
-17.00	14.00	100.814825	$-.966 \cdot 10^{-3}$
-14.00	15.00	100.380626	$-.108 \cdot 10^{-10}$
-15.00	15.00	100.499882	$-.251 \cdot 10^{-7}$
-16.00	15.00	100.500713	$-.639 \cdot 10^{-4}$
-17.00	15.00	100.500713	$-.876 \cdot 10^{+0}$
-14.00	16.00	100.379943	$-.205 \cdot 10^{-6}$
-15.00	16.00	100.499170	$-.639 \cdot 10^{-4}$
-16.00	16.00	100.500000	$-.119 \cdot 10^{+0}$
-17.00	16.00	100.500000	$-.137 \cdot 10^{+4}$
-14.00	17.00	100.379943	$-.469 \cdot 10^{-2}$
-15.00	17.00	100.499170	$-.695 \cdot 10^{+0}$
-16.00	17.00	100.500000	$-.113 \cdot 10^{+4}$
-17.00	17.00	100.500000	$.591 \cdot 10^{+7}$

Tab. (3.4) Nur dann, wenn die Grenzen in den äußeren Bereichen liegen, sind die Ergebnisse genau. $y(x_1) = 1$;
100. angeregter Zustand, harmonischer Oszillator

x_N	Steigung	E
5.0	0	10.48054473
5.0	10^{10}	10.63797950
5.5	0	10.48869098
5.5	10^{10}	10.50160028
6.0	0	10.47916541
6.0	10^{10}	10.47960927
6.5	0	10.47055215
6.5	10^{10}	10.47055948
7.0	0	10.45997738
7.0	10^{10}	10.45997744
7.5	0	10.44666468
7.5	10^{10}	10.44666468
8.0	0	10.43008979
8.0	10^{10}	10.43008979

Tab. (3.5) Die Differenz aus zwei Eigenwerten E bei unterschiedlichen Randbedingungen zeigt an, ob die Grenzen (hier: $x_N = -x_1$) richtig gewählt sind - auch bei kleinem N.
10. angeregter Zustand, harmonischer Oszillator, $N = 50$

den äußeren Bereichen liegen. Diese Tatsache kann dazu benutzt werden, bei einem neuen Potential $V(x)$ mit sehr geringem Rechenaufwand zunächst die Grenzen x_1 und x_N auszuloten. Daß die Energieeigenwerte bei dieser Testrechnung ungenau sind, spielt keine Rolle. In Tab. (3.5) sieht man, wie die Eigenwerte ungenauer werden, je größer das Intervall ist, in dem die Funktionswerte berechnet werden: auf den inneren (physikalisch interessanten) Bereich entfallen dann weniger Stützstellen.

3.1.6. Genauigkeit von y als Funktion der Zahl von Funktionswerten N

Die Abbildungen (3.6a) und (3.7a) zeigen jeweils die normierten analytischen Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators für die Zustände Null und Zehn ($V(x) = 1/2 \cdot x^2$, $m = \omega = \hbar = 1$). Die sich anschließenden Abbildungen (3.6b - f) und (3.7b - f) zeigen die Differenz $c \cdot y_{num} - y_{anal}$ zwischen den normierten analytischen und den numerisch errechneten Eigenfunktionen. Der Faktor c ist durch die Bedingung

$$\int_a^b (c \cdot y_{num}(x) - y_{anal}(x)) dx = 0 \quad (3.12)$$

bestimmt.

In den Abb. (3.6b) und (3.6c) wurden $N = 500, 600, \dots, 1000$ Schritte gewählt. In Abb. (3.6c) ist lediglich die Ordinate um den Faktor 100 gestreckt. Abb. (3.6c) zeigt, daß die größte Differenz $5 \cdot 10^{-9}$ beträgt, wenn die Rechnung nur mit 500 Schritten durchgeführt wird. Mit größer werdender Schrittzahl erhöht sich die Genauigkeit merklich. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Werte $x > 4$ ist vernachlässigbar (Abb. 3.6a); deshalb ist die größer werdende Differenz in diesem Bereich nicht von Nachteil. In den Abb. (3.6d - f) wurden $N = 3000, \dots, 3500$ Schritte benutzt. Abb. (3.6f) zeigt, daß im Bereich $x = -7$ bis $x = 2$ die numerischen Werte um zwei Größenordnungen genauer sind als bei $N = 1000$. Der begrenzende Faktor für die Genauigkeit von y ist jedoch die anwachsende Differenz für große x -Werte. Übergangsmomente, z. B. zur 7. und 10. Oszillatorfunktion

$$e \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_7(x) \cdot x \cdot \Psi_{10}(x) dx \quad (3.13)$$

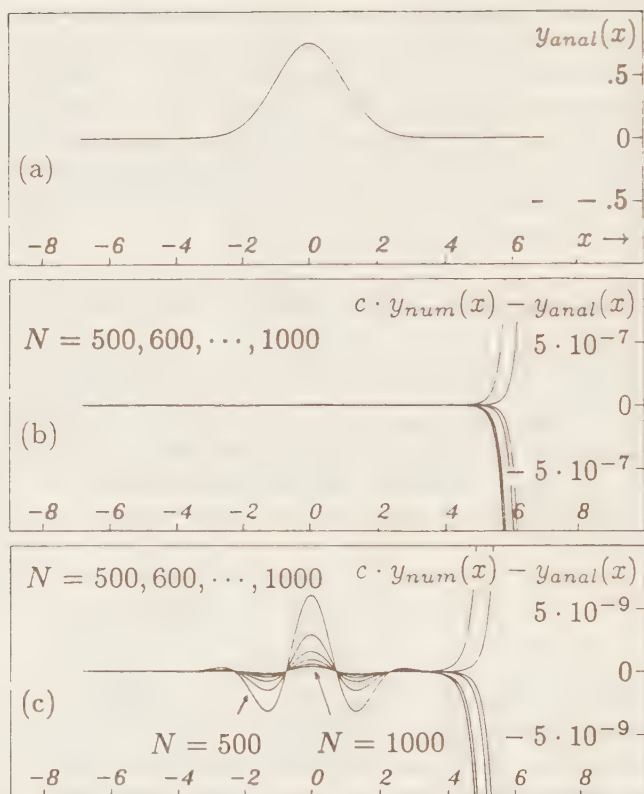
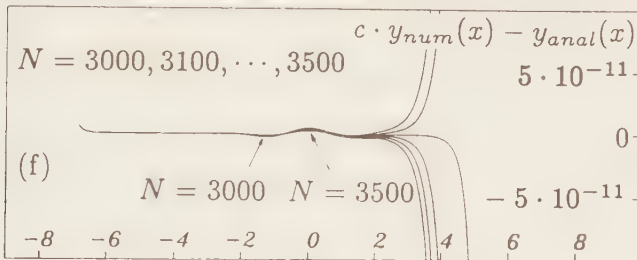
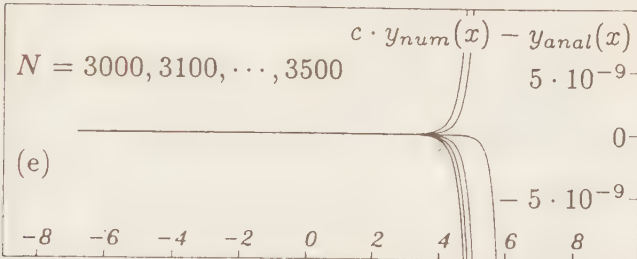
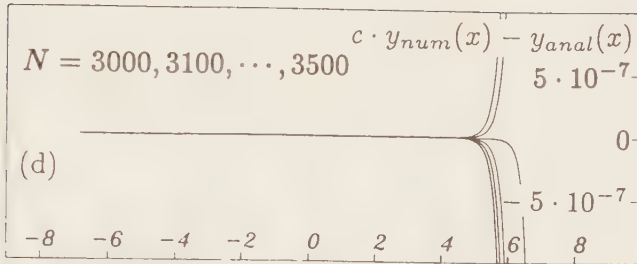


Abb. (3.6) Differenz von numerischen und normierten analytischen Funktionswerten y_{num} und y_{anal} als ein Maß für die Genauigkeit der numerischen Werte. Eigenfunktion ist der Grundzustand des harmonischen Oszillators ($E = 0.5$)

(3.6a) normierte analytische Funktion

(3.6b) und (3.6c) zeigen die Differenzen für Rechnungen mit $N = 500, 600, \dots, 1000$ Funktionswerten in zwei verschiedenen Auflösungen (Faktor 100 zwischen (b) und (c))



(3.6d - f) Dasselbe wie (3.6b,c), jedoch mit

$N = 3000, 3100, \dots, 3500$ Schritten

(3.6f) Die Abweichung für große x - Werte ist der begrenzende Faktor für die Genauigkeit der Eigenfunktionenwerte

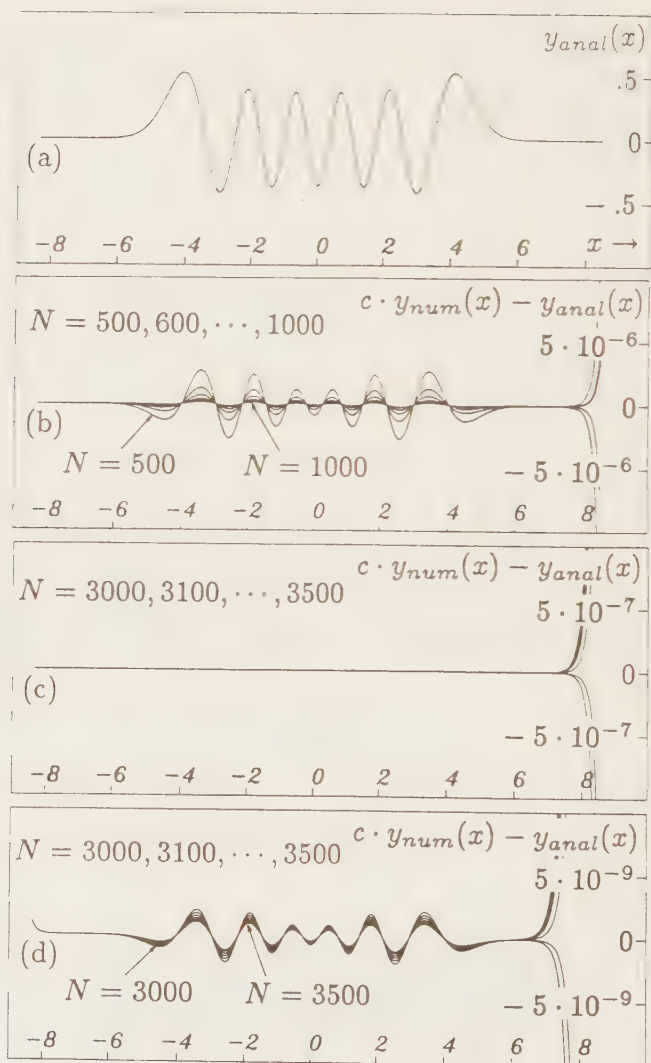


Abb. (3.7) vgl. Text von Abb. (3.6). Eigenfunktion ist hier der 10. angeregte Zustand. Die Abb. (3.6a-3.7a), (3.6b,c-3.7b) und (3.6d,e,f-3.7c,d) entsprechen sich.

können z.B. mit einer Genauigkeit von etwa 8 Stellen bei kleinem Rechenaufwand berechnet werden, wie Tab. (3.6) in Abhängigkeit von der Schrittzahl zeigt. Die Integration wurde dabei mit dem Simpson - Verfahren durchgeführt. Der im rechten äußeren Bereich wieder ansteigende Ast der Eigenfunktionen wurde dabei bis zum davorliegenden Extremum (betragsmäßig kleinster Wert) abgeschnitten. Die Dipolmomente zu diesen Oszillatorfunktionen lassen sich auch bei kleiner Punktezahl ($N = 250$) auf 12 Stellen Genauigkeit berechnen.

N	E ₇	E ₁₀	U _{7,10}
250	7.49995623	10.49988108	-.0000195376
500	7.49999727	10.49999259	-.0000012170
1000	7.49999983	10.49999954	-.0000000760
2000	7.49999999	10.49999997	-.0000000047

Tab. (3.6) Das durch Simpson - Integration ermittelte Übergangsmoment $U_{7,10}$ in Abhängigkeit von der Schrittzahl N.
Exakter Wert: 0

Der Vergleich von Abb. (3.7) mit (3.6) zeigt, daß im Fall hoher Zustände fast die gleiche Genauigkeit erreicht werden kann - allerdings bei einer größeren Schrittzahl.

In (Lit.40) werden analytische und numerische Wellenfunktionen bezüglich des Morsepotentials verglichen.

3.1.7. Der Spezialfall $V(x) = V(-x)$

Im Fall von spiegelsymmetrischen Potentialen ergeben sich spiegelsymmetrische und punktsymmetrische Eigenfunktionen. Deshalb können die Anfangsbedingungen bei $x=0$ gewählt werden: für punktsymmetrische Eigenfunktionen

$$y_1 = y(0) = 0 \quad \text{und} \quad y_2 = y(\Delta x) \neq 0$$

und für spiegelsymmetrische Eigenfunktionen

$$y_1 = y(-\Delta x/2) \neq 0 \quad \text{und} \quad y_2 = y(\Delta x/2) = y_1.$$

Auf diese Weise wird das zu berechnende Intervall halbiert und die Lösung wird bei gleichem Rechenaufwand genauer. Die Wellenfunktionen in Abb. (3.10) wurden jedoch berechnet, ohne die Symmetrie zu

berücksichtigen. Die Symmetrie der Wellenfunktionen ist dort ein Ergebnis der Rechnung.

3.1.8. Extrapolationsformel für Energieeigenwerte

Der Numerov - Algorithmus ist bis zur 4. Ordnung exakt. Deshalb sollte näherungsweise die Abweichung eines Energieeigenwertes $E^{(N)}$, der mit N Punkten ermittelt wurde, vom exakten (extrapolierten) Wert E_{extr} $2^4 = 16$ mal größer sein als bei $E^{(2 \cdot N)}$. Allgemein:

$$\frac{E_{\text{extr}} - E^{(M)}}{E_{\text{extr}} - E^{(N)}} = \left(\frac{N}{M} \right)^4 \quad (N > M)$$

$$\text{oder } E_{\text{extr}} = \frac{E^{(M)} - E^{(N)} \left(\frac{N}{M} \right)^4}{1 - \left(\frac{N}{M} \right)^4} \quad (3.14)$$

wobei M und N die Schrittzahlen aus den beiden Rechnungen sind.

Tab. (3.7) bestätigt, daß der extrapolierte Wert E_{extr} um weitere zwei bis vier Stellen genauer ist als $E^{(2 \cdot N)}$. Tab. (3.7a) bezieht sich auf den harmonischen Oszillator, Tab. (3.7b) auf das Doppelminimumpotential für H_5O_2^+ (Brückenabstand $2.6 \text{ \AA}$). So erhält man die für die meisten physikalischen Anwendungen völlig ausreichende Genauigkeit von etwa 7 Stellen bereits mit der Kombination $M = 50$ und $N = 100$ Punkte.

3.1.9. Test an Doppelminimumpotential mit analytischer Lösung

Tab. (3.7c) bezieht sich auf das Doppelminimumpotential

$$V(x) = 8x^6 - 22x^2 - 8 \quad (3.15)$$

mit dem 4. angeregten Zustand

$$\Psi_4(x) = (8x^4 - 8x^2 + 1)e^{-x^4} \quad (3.16)$$

als analytischer Lösung bei $E = 0$ (Abb. 3.8).

Um diese analytische Lösung zu finden, wurde die Form des Potentials zunächst offengelassen und eine Antwort auf folgende Frage

(a)

Zustand	N	$E(N)$	2^*N	$E(2^*N)$	E_{extr}
0	50	.499967959442	100	.499998016264	.500000020052
0	100	.499998016264	200	.499999876307	.500000000310
0	200	.499999876307	400	.499999992274	.500000000005
1	50	1.499774866318	100	1.499986101268	1.500000183598
1	100	1.499986101268	200	1.499999133956	1.500000002802
1	200	1.499999133956	400	1.499999945913	1.500000000043
2	50	2.499192106056	100	2.499950305663	2.500000852303
2	100	2.499950305663	200	2.499996906127	2.500000012825
2	200	2.499996906127	400	2.499999806819	2.500000000198
3	50	3.497952691725	100	3.499874606967	3.500002734650
3	100	3.499874606967	200	3.499992200942	3.500000040540
3	200	3.499992200942	400	3.499999513145	3.500000000625

(b)

Zustand	N	$E(N)$	2^*N	$E(2^*N)$	E_{extr}
0	50	1209.64441692	100	1209.69569247	1209.69911084
0	100	1209.69569247	200	1209.69886378	1209.69907520
0	200	1209.69886378	400	1209.69906147	1209.69907465
0			exakt		1209.69907464
1	50	1460.07789999	100	1460.15810355	1460.16345046
1	100	1460.15810355	200	1460.16305921	1460.16338958
1	200	1460.16305921	400	1460.16336805	1460.16338864
1			exakt		1460.16338863
2	50	3149.22027271	100	3149.44925482	3149.46452030
2	100	3149.44925482	200	3149.46339733	3149.46434017
2	200	3149.46339733	400	3149.46427865	3149.46433740
2			exakt		3149.46433736
3	50	4574.87395194	100	4575.67331778	4575.72660884
3	100	4575.67331778	200	4575.72267430	4575.72596474
3	200	4575.72267430	400	4575.72574979	4575.72595482
3			exakt		4575.72595466

(c)

Zustand	N	$E(N)$	2^*N	$E(2^*N)$	E_{extr}
4	250	-.000008581487	500	-.000000536023	.000000000341
4	500	-.000000536023	1000	-.000000033497	.000000000005
4	1000	-.000000033497	2000	-.000000002094	.000000000000

Tab. (3.7) Die Anwendung der Extrapolationsgleichung (3.14) steigert die Genauigkeit der Energieeigenwerte um 2 bis 4 Stellen

(3.7a) harmonischer Oszillator (E in a.E.)

(3.7b) Doppelminimumpotential $H_2O_2^+$, Brückenabstand $2.6 \text{ \AA}$ (E in cm^{-1})

(3.7c) Doppelminimumpotential mit analytischer Lösung zum 4. angeregten Zustand ($E_4 = 0$, E in a.E.)

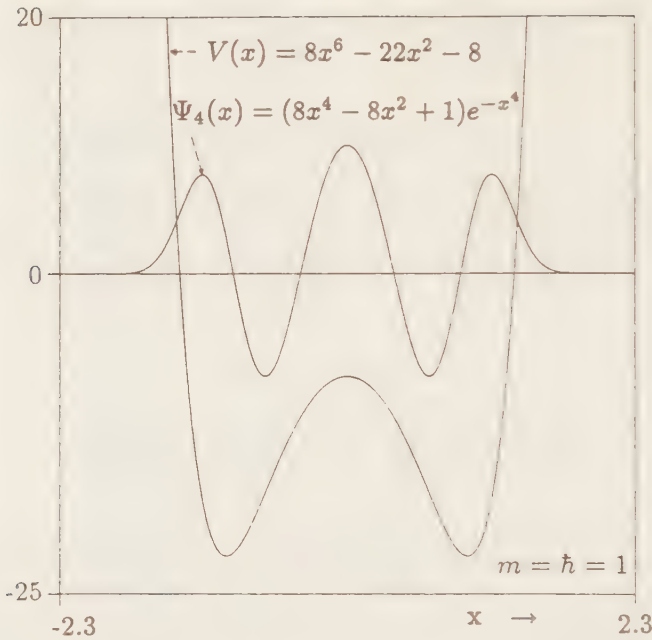


Abb. (3.8) $\Psi_4(x)$ ist die analytische Lösung zum Potential $V(x)$

gesucht: Wie muß das Potential $V(x)$ aussehen, für das die Wellenfunktion

$$\Psi(x) = f(x) \cdot e^{g(x)} \quad ; f, g \text{ Polynome, } g \leq c \in \mathbb{R} \quad (3.17)$$

eine analytische Lösung ist?

Für diesen Ansatz folgt

$$\frac{1}{2m} \frac{\Psi''(x)}{\Psi(x)} = V(x) - E = \frac{1}{2m} \left(\frac{f'' + 2f'g'}{f} + g'' + g'^2 \right) \quad (3.18)$$

Für den vorliegenden Test wurde folgende spezielle Gestalt für die Wellenfunktion (mit drei noch zu bestimmenden Koeffizienten a_4 , a_2 und a_0) gewählt:

$$\Psi(x) = (a_4 x^4 + a_2 x^2 + a_0) e^{-x^4} \quad (3.19)$$

Die Forderung, daß das Potential $V(x)$ keine Singularitäten haben soll, ist nur erfüllbar, wenn die Polynomdivision $(f'' + 2f'g')/f$ (Gl. 3.18) wieder ein Polynom ergibt, d. h.

$$f'' + 2f'g' = p \cdot f, \quad c \in \mathbb{R}, \quad p \text{ Polynom} \quad (3.20)$$

Setzt man Gl. (3.19) in Gl. (3.20) ein, so erhält man ein Gleichungssystem für die Koeffizienten von $f(x)$ und $p(x)$. Als Ergebnis erhält man sowohl $\Psi_4(x)$ als auch $V(x)$. Teile dieser Rechnung lassen sich mit der Programmiersprache REDUCE durchführen. In ähnlicher Weise lassen sich auch zur mehrdimensionalen Schrödingergleichung analytische Lösungen beschaffen.

3.1.10. Sehr hohe Zustände

Im Unterschied zu Methoden, die Basisfunktionen verwenden, können hier Eigenfunktionen und Eigenwerte zu sehr hohen Zuständen genau berechnet werden.

Dies ist in Tab. (3.8) dargestellt, in der die Eigenwerte des 100., 300., 1000., 3000. und 10000. angeregten Zustandes des harmonischen Oszillators als Funktion der Zahl N (Zahl der berechneten Funktionswerte) dargestellt sind. Die Konvergenz zu den analytischen Eigenwerten

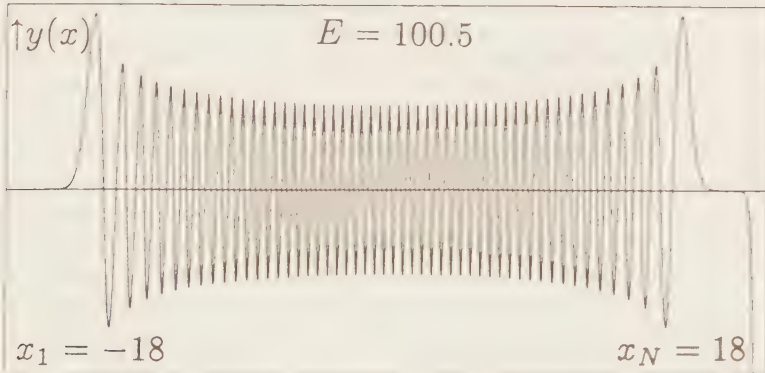


Abb. (3.9) 100. angeregter Zustand des harmonischen Oszillators

N Zustand E			N 2*N E _{extr}		
1000	100	100.491037	1000	2000	100.500005
2000	100	100.499444	2000	4000	100.500000
4000	100	100.499965	4000	8000	100.500000
8000	100	100.499998	8000	16000	100.500000
16000	100	100.500000			
2000	300	300.411650	2000	4000	300.500075
4000	300	300.494548	4000	8000	300.500001
8000	300	300.499660	8000	16000	300.500000
16000	300	300.499979	16000	32000	300.500000
32000	300	300.499999	32000	64000	300.500000
64000	300	300.500000			
8000	1000	1000.399597	8000	16000	1000.500049
16000	1000	1000.493771	16000	32000	1000.500000
32000	1000	1000.499611	32000	64000	1000.500000
64000	1000	1000.499976	64000	128000	1000.500000
128000	1000	1000.499998	128000	256000	1000.500000
256000	1000	1000.500000			
32000	3000	3000.411601	32000	64000	3000.500023
64000	3000	3000.494497	64000	128000	3000.500000
128000	3000	3000.499656	128000	256000	3000.500000
256000	3000	3000.499979	256000	512000	3000.500000
512000	3000	3000.499999			
128000	10000	10000.369712	128000	256000	10000.500022
256000	10000	10000.491878	256000	512000	10000.500001
512000	10000	10000.499493			

Tab. (3.8) Genauigkeit des 100., 300., 1000., 3000. und 10000. Zustandes des harmonischen Oszillators ($m = \omega = \hbar = 1$) in Abhängigkeit von der Schrittzahl N. Die Eigenfunktionen, die zu diesen Zuständen gehören, haben 100 ... 10000 Nullstellen. Der analytische Wert für den k-ten Zustand ist $E = k + 1/2$. Die Werte E_{extr} sind aus den Werten E nach Gl. (3.14) ermittelt.

($k + 1/2$) ist bei wachsendem N erkennbar. Die nach Gl. (3.14) extrapolierten Energieeigenwerte sind wieder bis zu vier Stellen genauer. Bei Anwendung der Extrapolationsformel (Gl. 3.14) benötigt man für einen Eigenwert mit acht Stellen Genauigkeit jeweils etwa 20 Punkte für den Bereich zwischen zwei Nullstellen.

Abb. (3.9) zeigt die 100. Oszillatorwellenfunktion.

Tab. (3.9) zeigt, daß der Numerov - Algorithmus auch für das sehr steile kastenähnliche Potential $V(x) = x^{100}$ anwendbar ist. Wegen des wachsenden Abstandes der Energieniveaus liegen der 100. und 1000. Zustand sehr hoch.

N	Zustand	E
1000	0	1.067011
2000	0	1.067011

1000	1	4.267859
2000	1	4.267859

1000	10	128.897549
2000	10	128.897551
4000	10	128.897551

2000	100	10897.953142
4000	100	10897.987631
8000	100	10897.989784
16000	100	10897.989919
32000	100	10897.989927
64000	100	10897.989928

32000	1000	1025131.087173
64000	1000	1025131.554280
128000	1000	1025131.583464
256000	1000	1025131.585288
512000	1000	1025131.585402

Tab. (3.9)

0., 1., 10., 100. und 1000.

Eigenwert zum Potential $V(x) = x^{100}$

$m = \hbar = 1$

3.1.11. Ein 40 - Minima - Potential

Einige Autoren (Lit.31,37) haben bezüglich des von Cooley entwickelten Verfahrens (Lit.27) von Stabilitätsproblemen in den klassisch verbotenen Bereichen und von Schwierigkeiten mit Multimini-mapotentialen berichtet. Das folgende 40 - Minima - Potential und andere berechnete Beispiele (Potentiale bis zu 1000 Minima) zeigen, daß der hier entwickelte Algorithmus für Multimini-mapotentiale gut geeignet ist und deshalb auch in der Festkörperphysik Anwendungen finden kann.

Das Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0.5 \cdot (x - a)^2 & \text{for } -\infty < x \leq 2a \\ 0.5 \cdot (x - (2k - 1)a)^2 & \text{for } 2(k - 1)a < x \leq 2ka; \quad 2 \leq k \leq M - 1 \\ 0.5 \cdot (x - (2M - 1)a)^2 & \text{for } 2(M - 1)a < x < \infty \end{cases} \quad (3.21)$$

$M = \text{Zahl der Minima (=40)} \quad m = \hbar = 1$

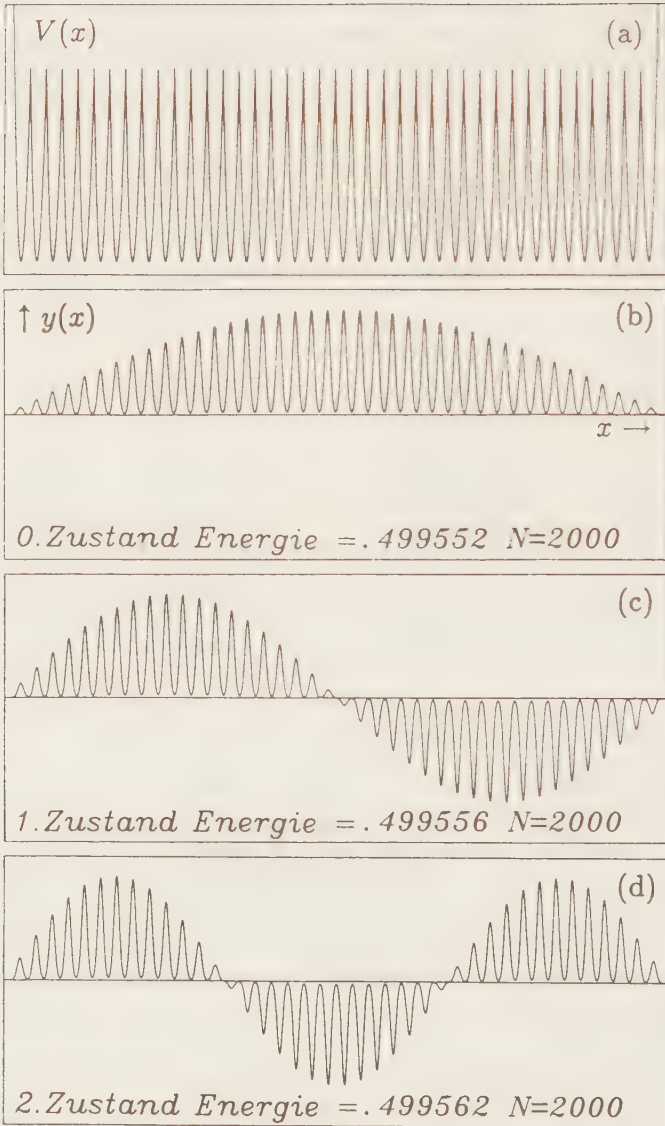


Abb. (3.10) Eigenfunktionen und Eigenwerte eines 40 - Minima - Potentials, das in Abb. (3.10a) dargestellt ist.
 $-3.5 \leq x \leq 243.5$, $a = 3$

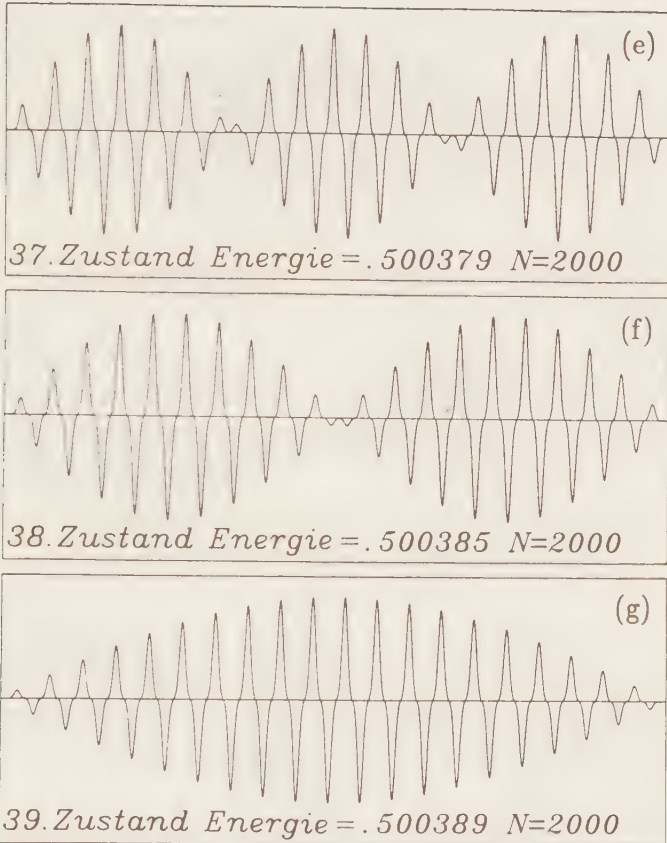


Abb. (3.10) Eigenfunktionen und Eigenwerte eines 40 - Minima - Potentials, das in Abb. (3.10a) dargestellt ist.
 $-3.5 \leq x \leq 243.5$, $a = 3$

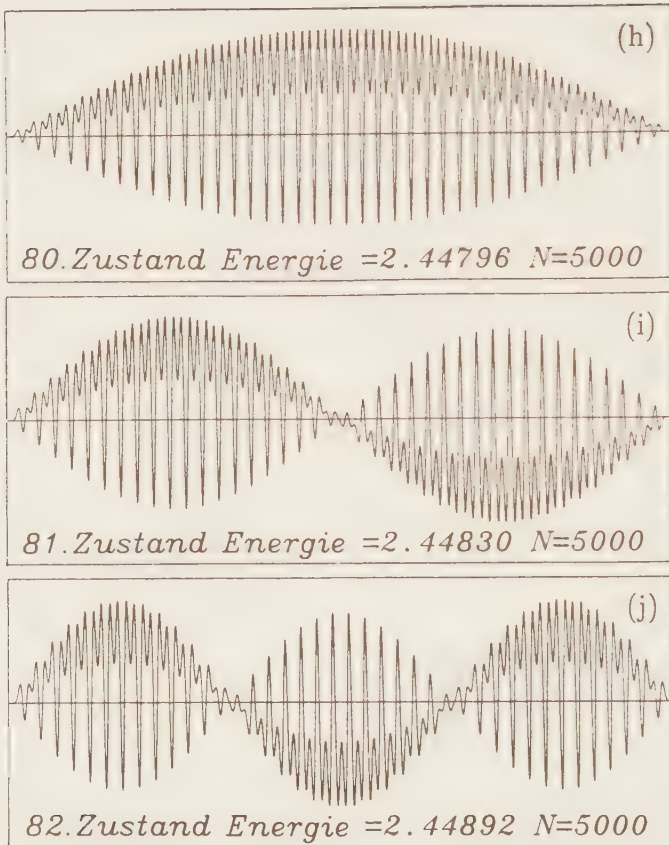


Abb. (3.10) Eigenfunktionen und Eigenwerte eines 40 - Minima - Potentials, das in Abb. (3.10a) dargestellt ist.
- $3.5 \leq x \leq 243.5$, $a = 3$

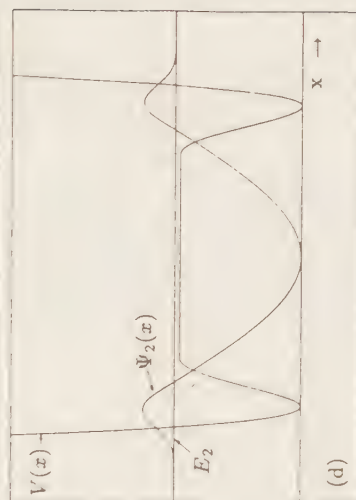
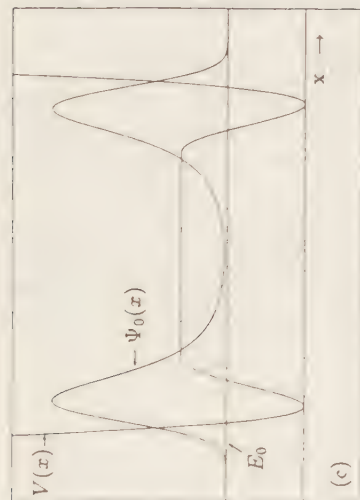
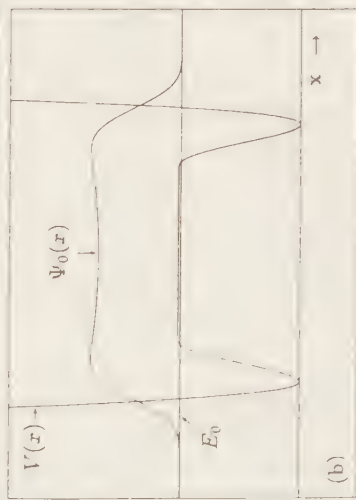
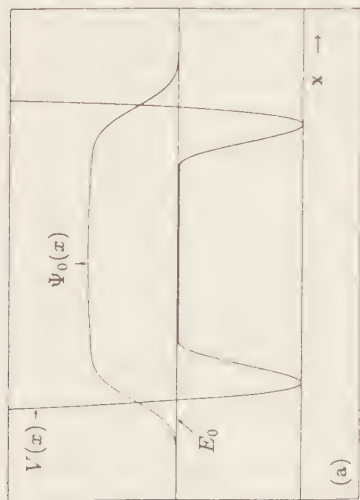


Abb. (3.11) Krümmungsverhalten von Eigenfunktionen
 (3.11a) nur zwei Wendepunkte an den klassischen Umkehrpunkten
 (3.11b) zwei zusätzliche Wendepunkte, bedingt durch $V(x) - E > 0$
 im inneren Bereich

(3.11c) wie (b), jedoch durch den größeren Betrag von $2m(V(x) - E)$
 stärker ausgeprägt

(3.11d) 2. angeregter Zustand; zwei Wendestellen an den
 klassischen Umkehrpunkten, zwei Wendestellen an
 den Nullstellen

ist ein parabolisches 40 - Minima - Potential. Mit größer werdendem a werden die Wälle höher und die klassisch verbotenen Bereiche wachsen an.

Abb. (3.10a) zeigt dieses Potential für $a = 3$. In den Abb. (3.10b - d) sind die drei tiefsten Wellenfunktionen dargestellt. Abb. (10e - g) zeigt die drei höchsten Zustände des untersten Energiebandes. Schließlich zeigen die Abb. (3.10h - j) die drei tiefsten Zustände des dritten Energiebandes.

In Abb. (3.10h) tritt für positive Funktionswerte eine doppelt enge Welligkeit auf (vgl. auch Abb. (3.10i,j)). Diese nach unten gerichteten Spitzen erklären sich aus der einfachen Überlegung, wo eine Eigenfunktion Wendestellen hat. In der umgeschriebenen Schrödinger-gleichung

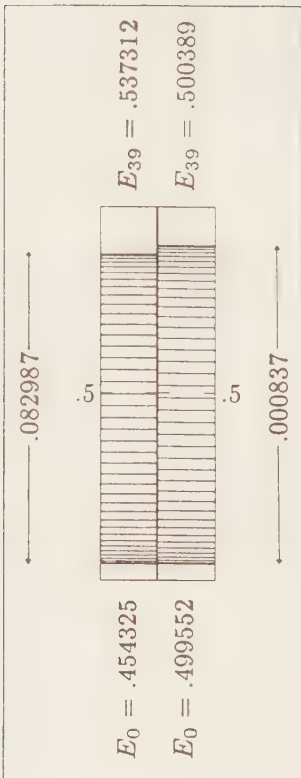


Abb. (3.12)

Energiebänder zum 40 - Minima - Potential, das in Abb. (3.10a) dargestellt ist. Das linke Band (40 Niveaus) gehört zu $a = 2$, das rechte zu $a = 3$. Die verschiedenen Skalen sind beim Grundzustand und bei $E = 0.5$ auf gleiche Höhe gebracht

$$\Psi''(x) = 2m(V(x) - E)\Psi(x)$$

wechselt Ψ'' das Vorzeichen, wenn entweder $V(x) - E$ oder Ψ das Vorzeichen wechselt. Für die 80. angeregte Eigenfunktion im 40 - Minima - Potential ergeben sich deswegen $2 \cdot 40 + 80$ Wendestellen. Die positiven nach unten gerichteten Spitzen der 80. Eigenfunktion fallen mit den Potentialspitzen (Abb. 3.10a) zusammen (klassisch verbotener Bereich).

Abb. (3.11a - d) demonstriert dieses Krümmungsverhalten von Eigenfunktionen für ein auseinandergezogenes Doppelminimumpotential.

Für $a = 2; 3; 4; 5$ ergibt sich eine Wallhöhe von 2; 4.5; 8; 12.5 und die Breite des Energiebandes $\Delta E = E_{39} - E_0$ beträgt jeweils 0.082987; 0.000837; 0.00000102; 0.000000000156 a.E. bei $N = 5000$ Schritten. Abb. (3.12) zeigt diese 40 Energieniveaus des untersten Bandes für $a = 2$ und $a = 3$. In dieser Abb. sind die zwei tiefsten Niveaus jedes Bandes und die Marke $E = 0.5$ auf die gleiche Höhe gebracht. Man sieht, daß die Verteilung der Niveaus nicht homogen ist: Die Dichte nimmt an den Rändern zu. Der Abstand zwischen $E = 0.5$ und der unteren Grenze ist größer als zwischen 0.5 und der oberen Grenze. Die Gruppierung der Niveaus um $E = 0.5$ ist dann symmetrischer, wenn die einzelnen Minima stärker entkoppelt sind, d. h., wenn a größer wird.

Trotz der 39 Spitzen in diesem Potential ist der Numerov - Algorithmus stabil. Die Genauigkeit kann jedoch nicht so weit getrieben werden wie in den zuvor beschriebenen Potentialen.

In Abb. (3.13) ist die Funktion $y_N(E)$ für $a = 5$ und $N = 5000$ dargestellt (vgl. Abb. (3.3)). Die Abweichung des Energiebandes vom theoretischen Zentrum $E = 0.5$ (entkoppelter harmonischer Oszillator) wird mit wachsendem N kleiner. Die Genauigkeit der Differenzen $E_i - E_j$ ($i, j = 0, \dots, 39$) ist viel höher als die der absoluten Werte E_i und E_j . Wie in Abb. (3.12) werden auch in Abb. (3.13) die Energieniveaus zu den Bandenrändern hin dichter.

$y_N(E) < y_{\max}$ gilt hier nur in einem sehr engen Energiebereich, wobei $y_{\max}$ etwa dem Wert 10^{300} entspricht (größte im Rechner darstellbare Zahl). Das Finden des Energieeigenwertes kann bei Vermeidung eines "arithmetic overflow error" ($y_N(E) > y_{\max}$) durch einen ähnlichen Algorithmus geschehen wie bei dem oben beschriebenen. Dieses Vorgehen ist aber in der Regel nicht erforderlich, da die in der Physik interessierenden Energiebänder nicht so punktuell zusammengezogen sind wie im Fall des 40 - Minima - Potentials bei $a = 5$.

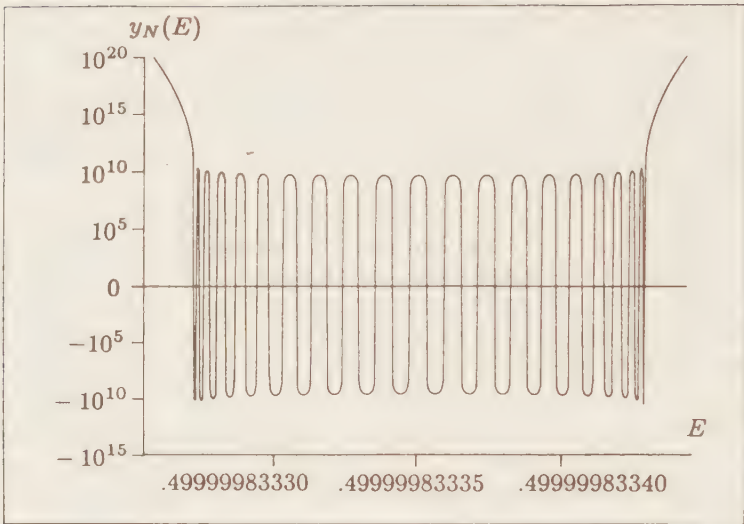


Abb. (3.13) $y_N(E)$ für $a = 5$ und $N = 5000$. Für $E < E_0$ und $E > E_{39}$ wächst $y_N(E)$ sehr schnell an.

3.1.12. Potentiale bis zu 1000 Minima

Tab. (3.10) zeigt die Konvergenz der drei untersten Energieeigenwerte für ein 40 -, 100 -, 200 - und 1000 - Minima - Parabelpotential (Gl. 3.21) für $a = 3$ in Abhängigkeit von der Schrittzahl N . Für $N = 18000$ beträgt die Genauigkeit 8 (40 Minima), 7 (100 Minima), 7 (200 Minima) und 3 (1000 Minima) Stellen. Die nach Gl. (3.14) extrapolierten Energien für das 1000 - Minima - Potential liegen bei $.49955$ und sind auf 5 Stellen genau. Bei 1000 Minima ist der Abstand der untersten Energieniveaus von der Größenordnung 10^{-10} .

Die Rechnungen mit diesen Multiminima zeigen, daß der Numerov - Algorithmus numerisch außerordentlich stabil ist. Insbesondere gibt es auch keine Stabilitätsprobleme (Lit.31) in den klassisch verbotenen Bereichen.

N	40 Minima, E_0	N	100 Minima, E_0	N	200 Minima, E_0
2000	.499552012	2000	.499519042	4000	.499519581
4000	.499552852	4000	.499549844	6000	.499545448
6000	.499552896	6000	.499551476	8000	.499549740
8000	.499552903	8000	.499551743	10000	.499550923
10000	.499552904	10000	.499551823	12000	.499551330
12000	.499552907	12000	.499551849	14000	.499551511
14000	.499552906	14000	.499551861	16000	.499551598
16000	.499552906	16000	.499551866	18000	.499551644
18000	.499552907	18000	.499551869		
N	40 Minima, E_1	N	100 Minima, E_1	N	200 Minima, E_1
2000	.499555693	2000	.499519651	4000	.499519727
4000	.499556549	4000	.499550455	6000	.499545521
6000	.499556592	6000	.499552085	18000	.499549892
8000	.499556602	8000	.499552354	10000	.499550995
10000	.499556596	10000	.499552432	12000	.499551478
12000	.499556604	12000	.499552458	14000	.499551664
14000	.499556606	14000	.499552469	16000	.499551750
16000	.499556606	16000	.499552474	18000	.499551798
18000	.499556604	18000	.499552478		
N	40 Minima, E_2	N	100 Minima, E_2	N	200 Minima, E_2
2000	.499561878	2000	.499520668	4000	.499520003
4000	.499562695	4000	.499551475	6000	.499545843
6000	.499562736	6000	.499553099	8000	.499550149
8000	.499562746	8000	.499553374	10000	.499551319
10000	.499562776	10000	.499553446	12000	.499551760
12000	.499562748	12000	.499553472	14000	.499551920
14000	.499562748	14000	.499553483	16000	.499552007
16000	.499562749	16000	.499553488	18000	.499552054
18000	.499562748	18000	.499553491		
N	1000 Minima, E_0				
12000	.499292503				
14000	.499410954				
16000	.499468546				
18000	.499499444				
N	1000 Minima, E_1				
12000	.499292503				
14000	.499410954				
16000	.499468546				
18000	.499499445				
N	1000 Minima, E_2				
12000	.499292503				
14000	.499410954				
16000	.499468546				
18000	.499499446				

Tab. (3.10) 40-, 100-, 200- und 1000-Minima - Potentiale nach Gl. (3.21). Abhängigkeit der jeweils drei tiefsten Eigenwerte von der Schrittzahl N

3.1.13 Radiale Potentiale: Proton - Neutron - Wechselwirkung und Wasserstoff - Atom

Das Potential der Proton - Neutron - Wechselwirkung ist nach (Lit.41)

$$V(r) = -A \cdot e^{-\frac{r}{a}}; \quad A = 32.7 \text{ MeV}; \quad a = 2.18 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \quad (3.22)$$

Die reduzierte Masse ist $m^* \approx 1/2 \cdot m$, wobei m die Masse des Protons ist. Die Lösung der radialen Gleichung mit der Drehimpulsquantenzahl $l=0$ (ein gebundener Zustand bei $E = -2.23 \text{ MeV}$) benötigt nur 0.02 Sekunden Rechenzeit (CYBER 995).

Potential		harmonischer Oszillator (10 Zustände)	40-Minima-Potential (10 Zustände)	Wasserstoffbrückenbindung ($H_5O_2^+$) Doppelminimum (10 Zustände)	Morse (10 Zustände)	erweitertes Morse-Potential (10 Zustände)	Deuterium (1 Zustand)
Zahl	4	.16	.6	.11	.10	.10	.02
der exakten	6	.42	4.0	.24	.21	.21	.05
Stellen	8	1.16	-	.58	.61	.61	.11
	10	3.34	-	1.78	1.76	1.76	.34

Tab. (3.11) Computerzeit in Sekunden (Cyber 995) für sechs Potentiale. Die Zeit bezieht sich auf die zehn tiefsten Niveaus (Für Deuterium existiert nur der Grundzustand). Die Zeit hängt von der Zahl der exakten Stellen (4,6,8 und 10) des höchsten (9. angeregten Zustandes) ab

Bei der Behandlung der radialen Gleichung für das Wasserstoffatom

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi(r) + \left(\frac{2\gamma\kappa}{r} - \gamma^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi(r) = 0 \quad (3.23)$$

(Lit.41) erhält man für die Drehimpulsquantenzahl $l = n - 1$ (n = Hauptquantenzahl) Eigenwerte mit 12 Stellen Genauigkeit bei nur $N = 100$ Stellen.

3.1.14 Rechnerzeit

In Tab. (3.11) ist die erforderliche Rechnerzeit für verschiedene Potentiale bei verschiedener Genauigkeit (Zahl der exakten Stellen für den höchsten Zustand) zusammengefaßt.

3.2. Mehrdimensionale stationäre Schrödingergleichung

3.2.1. Einleitung

In diesem Kapitel wird das übliche Verfahren, die Schrödingergleichung als Matrizen - Eigenwertproblem (Lit.29) zu formulieren, erweitert.

Die in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Systeme haben relativ komplexe Potentialflächen. So soll z. B. der Morseast in dem Komplex $\text{Br} \cdots \text{H} \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3$ (zum wachsenden Brückenabstand $\overline{\text{BrN}}$ gehörig) gut approximiert werden, d. h. durch eine Funktion, die für große Werte endlich bleibt (also kein über den ganzen Potentialbereich definiertes Polynom). Gleichzeitig muß sichergestellt sein, daß sich diese Potentialfunktion auch integrieren läßt (Matrixelemente der potentiellen Energie) und es sollen Basisfunktionen zur Anwendung kommen, die optimal auf das Potential adaptiert sind (nicht nur Oszillatorbasis). Wie die Basisfunktionen bei SCF - Rechnungen sollen sie in zweierlei Hinsicht flexibel sein:

(1) Jede Basisfunktion soll an eine beliebige Stelle im Potential verschiebbar sein. Bei der SCF - Rechnung entspricht dies der Vorgehensweise, die Zentren der Basisfunktionen in die Atomkerne zu legen.

(2) Jede Basisfunktion soll beliebig gestaucht werden können. In der SCF - Rechnung ist die Stauchung charakteristisch für das entsprechende Atom.

Eine Konsequenz aus diesen beiden Forderungen ist, daß die Basisfunktionen nicht orthogonal sein können. Dies impliziert, daß ein verallgemeinertes Eigenwertproblem zu lösen ist, d. h. Hamiltonmatrixelemente und Überlappmatrixelemente zu berechnen sind.

Außerdem wird eine Variante vorgestellt, wie man das eindimensionale Verfahren aus Kap. (3.1) benutzen kann, um für mehrdimensionale Potentiale mit sehr vielen Minima einen vergleichsweise kleinen gut adaptierten Basissatz zu erhalten.

Das Finden der optimalen Energieeigenwerte geschieht wie üblich in Testrechnungen durch Variation der Basisfunktionsparameter (insbesondere Verschiebung und Stauchung) unter Beachtung des Ritzschen Variationsprinzips.

3.2.2. Der Lösungsansatz

Es wird das Konzept verfolgt, alle Integrationen eindimensional durchzuführen und daraus die mehrdimensionalen Integrale aufzubauen. Deshalb sind die Basisfunktionen φ Produkte aus eindimensionalen Basisfunktionen (im folgenden für drei Dimensionen geschrieben):

$$\varphi(x, y, z) = \varphi^x(x) \cdot \varphi^y(y) \cdot \varphi^z(z) \quad (3.24)$$

Das Potential wird als Summe aus Produkten von eindimensionalen Potentialen dargestellt:

$$V(x, y, z) = \sum_{k=1}^{kmax} V_k^x(x) \cdot V_k^y(y) \cdot V_k^z(z) \quad (3.25)$$

Eine wesentliche Erweiterung besteht nun darin, daß das Potential (und im Prinzip auch die Basisfunktionen) abschnittsweise definiert sein können:

$$V_{lmn}(x, y, z) = \sum_{k=1}^{kmax} V_{klmn}^x(x) \cdot V_{klmn}^y(y) \cdot V_{klmn}^z(z) \quad (3.26)$$

für den Quader $x_l \leq x < x_{l+1}$, $y_m \leq y < y_{m+1}$, $z_n \leq z < z_{n+1}$

Durch diese abschnittsweise Darstellung kann im Prinzip jedes aus SCF - Punkten vorgegebene Potential gut approximiert werden. Sie scheint aber auch bei Vorgabe von Gl. (3.24) und (3.25) erforderlich, um komplexe Potentiale zu beschreiben. So wird in Kap. 4 folgender Spezialfall von Gl. (3.26) herangezogen:

$$V_{lm}(x, y) = \sum_{k_x=0}^3 \sum_{k_y=0}^3 c_{lmk_x k_y} \cdot x^{k_x} y^{k_y}$$

für das Rechteck $x_l \leq x < x_{l+1}, \quad y_m \leq y < y_{m+1}$ (3.27)

Dabei bezeichnet das Paar (l,m) die Nummer des Rechtecks, über dem das Potential mit den Koeffizienten $c_{lmk_x k_y}$ dargestellt wird. Durch die Wahl bikubischer Splinefunktionen ist dieses Potential an den Rändern (x(l), x(l+1), y(m), y(m+1)) sogar stetig - differenzierbar.

Die Eigenfunktionen Ψ sind eine Linearkombination aus den Basisfunktionen φ (h = Dimension der Hamilton - Matrix):

$$\Psi(x, y, z) = \sum_{j=1}^h c_j \varphi_j(x, y, z)$$

$$\varphi_j(x, y, z) = \varphi_{nx(j)}^x(x) \cdot \varphi_{ny(j)}^y(y) \cdot \varphi_{nz(j)}^z(z) \quad (3.28)$$

Die Funktionsweise der Indexfunktionen nx(j), ny(j) und nz(j) ist in Tab. (3.12) verdeutlicht (Inputdaten für einen möglichen Basissatz zu Ameisensäure - 2 Wasser - Formiat, Programme in Anhang 8.8 und 8.9):

x		y		z		Anzahl der $\varphi(x, y, z)$
min	max	min	max	min	max	
7	8	7	8	1	6	24
7	8	1	6	9	10	24
1	6	9	10	9	10	24
7	8	7	8	7	8	8
7	8	7	8	9	10	8
7	8	9	10	9	10	8
9	10	9	10	9	10	8
Dimension Hamiltonmatrix						104

Tab. (3.12)

Aufbau eines Basissatzes zu Ameisensäure - 2 Wasser - Formiat aus eindimensionalen Basisfunktionen. In jeder Zeile stehen jeweils untere und obere Nummern der eindimensionalen Basisfunktionen. Die Zahl der dadurch festgelegten dreidimensionalen Basisfunktionen steht in der rechten Spalte

Die Zahlen in dieser Tabelle sind die Nummern der jeweils untersten und obersten eindimensionalen Basisfunktionen in x -, y - und z -Richtung und gleichzeitig die Werte der Indexfunktionen. Für jede Zeile getrennt werden die dreidimensionalen Basisfunktionen aus allen Kombinationen der eindimensionalen aufgebaut. So legt die erste Zeile 24 dreidimensionale Basisfunktionen fest. Für die erste Basisfunktion haben die Indexfunktionen folgende Werte:

$$nx(1) = 7, ny(1) = 7, nz(1) = 1$$

für die achte Basisfunktion

$$nx(8) = 7, ny(8) = 8, nz(8) = 3$$

und für die 24. Basisfunktion

$$nx(24) = 8, ny(24) = 8, nz(24) = 6.$$

Die 25. Basisfunktion gehört zum nächsten "Quader" (nächste Zeile in Tab. (3.12)). Die Argumente der Indexfunktionen sind die Nummern der dreidimensionalen Basisfunktionen.

Nach Einsetzen von Gl. (3.28) in die stationäre Schrödingergleichung, Multiplikation mit φ_i und Integration über den ganzen Raum ergibt sich

$$\sum_{j=1}^h \int \varphi_i H c_j \varphi_j d\tau = \sum_{j=1}^h \int \varphi_i c_j \varphi_j d\tau \quad i = 1, \dots, h \quad (3.29)$$

Mit den Abkürzungen

$$S_{ij} := \int \varphi_i \varphi_j d\tau \quad (3.30)$$

$$H_{ij} := \int \varphi_i H \varphi_j d\tau \quad (3.31)$$

hat das verallgemeinerte Eigenwertproblem folgende Gestalt:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1h} \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ H_{h1} & \cdots & H_{hh} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ c_h \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1h} \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ S_{h1} & \cdots & S_{hh} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ c_h \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

oder kurz:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{C} = E \mathbf{S} \cdot \mathbf{C}$$

Nun ist der Nachweis zu erbringen, daß sich die Integrale aus den Gl. (3.30) und (3.31) mit den Vorgaben aus Gl. (3.24) und (3.26) aus eindimensionalen Integralen aufbauen lassen.

Durch Einsetzen von Gl. (3.24) in (3.30) folgt

$$S_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{nx(i)}^x \cdot \varphi_{nx(j)}^x dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ny(i)}^y \cdot \varphi_{ny(j)}^y dy \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{nz(i)}^z \cdot \varphi_{nz(j)}^z dz \quad (3.33)$$

Für den Hamiltonoperator gilt ($\hbar = 1$):

$$H = -\frac{1}{2m^x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2m^y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2m^z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \sum_{k=1}^{kmax} V_{klmn}^x(x) \cdot V_{klmn}^y(y) \cdot V_{klmn}^z(z) \quad (3.34)$$

für $x_l \leq x < x_{l+1}$, $y_m \leq y < y_{m+1}$, $z_n \leq z < z_{n+1}$

Setzt man (3.24), (3.26) und (3.34) in (3.31) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} H_{ij} = & -\frac{1}{2m^x} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{nx(i)}^x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi_{nx(j)}^x dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ny(i)}^y \varphi_{ny(j)}^y dy \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{nz(i)}^z \varphi_{nz(j)}^z dz \\ & -\frac{1}{2m^y} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{nx(i)}^x \varphi_{nx(j)}^x dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ny(i)}^y \frac{\partial^2}{\partial y^2} \varphi_{ny(j)}^y dy \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{nz(i)}^z \varphi_{nz(j)}^z dz \\ & -\frac{1}{2m^z} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{nx(i)}^x \varphi_{nx(j)}^x dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ny(i)}^y \varphi_{ny(j)}^y dy \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{nz(i)}^z \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi_{nz(j)}^z dz \\ & + \sum_{k=1}^{kmax} \sum_{l=1}^{lmax-1} \sum_{m=1}^{mmax-1} \sum_{n=1}^{nmax-1} \int_{x(l)}^{x(l+1)} \varphi_{nx(i)}^x \cdot V_{klmn}^x \cdot \varphi_{nx(j)}^x dx \\ & \int_{y(m)}^{y(m+1)} \varphi_{ny(i)}^y \cdot V_{klmn}^y \cdot \varphi_{ny(j)}^y dy \cdot \int_{z(n)}^{z(n+1)} \varphi_{nz(i)}^z \cdot V_{klmn}^z \cdot \varphi_{nz(j)}^z dz \\ =: & T_{ij}^x \cdot S_{ij}^y \cdot S_{ij}^z + S_{ij}^x \cdot T_{ij}^y \cdot S_{ij}^z + S_{ij}^x \cdot S_{ij}^y \cdot T_{ij}^z \\ & + \sum_{k=1}^{kmax} \sum_{l=1}^{lmax-1} \sum_{m=1}^{mmax-1} \sum_{n=1}^{nmax-1} P_{ijklmn}^x \cdot P_{ijklmn}^y \cdot P_{ijklmn}^z \quad (3.35) \end{aligned}$$

T steht für die Integrale der kinetischen Energie, S für die Überlappintegrale und P für die Integrale der potentiellen Energie. Um die Notation übersichtlich zu halten, wurde

$$T_{nx(i),nx(j)}^x = T_{lj}^x, \quad S_{ny(i),ny(j)}^y = S_{lj}^y \text{ usw.}$$

gesetzt. Bei dieser abgekürzten Schreibweise ist lediglich zu beachten, daß die Hamiltonmatrix eine viel höhere Dimension hat als die Matrizen T, S und P. So gilt für das Beispiel aus Tab. (3.12):

$$\dim(H) = 104, \quad \dim(T) = \dim(S) = \dim(P) = 10.$$

i und j sind die Nummern der dreidimensionalen Basisfunktionen, k die Nummer des Potentialsummanden (Gl. 3.26); l, m und n die Nummern der Definitionsbereiche für das abschnittsweise definierte Potential in x-, y- und z-Richtung. All diese Integrale sind eindimensional.

Wird das Potential durch ein Polynom dargestellt, so vereinfacht sich die Integration wie folgt:

$$\begin{aligned} & \int_{x(l)}^{x(l+1)} \int_{y(m)}^{y(m+1)} \int_{z(n)}^{z(n+1)} \varphi_i(x, y, z) \sum_{k_x=0}^2 \sum_{k_y=0}^2 \sum_{k_z=0}^2 c_{lmnk_x k_y k_z} x^{k_x} y^{k_y} z^{k_z} \varphi_j(x, y, z) dx dy dz \\ &= \sum_{k_x=0}^2 \sum_{k_y=0}^2 \sum_{k_z=0}^2 c_{lmnk_x k_y k_z} \int_{x(l)}^{x(l+1)} \varphi_{nx(i)}^x(x) x^{k_x} \varphi_{nx(j)}^x(x) dx \\ & \cdot \int_{y(m)}^{y(m+1)} \varphi_{ny(i)}^y(y) y^{k_y} \varphi_{ny(j)}^y(y) dy \cdot \int_{z(n)}^{z(n+1)} \varphi_{nz(i)}^z(z) z^{k_z} \varphi_{nz(j)}^z(z) dz \\ &=: \sum_{k_x=0}^2 \sum_{k_y=0}^2 \sum_{k_z=0}^2 c_{lmnk_x k_y k_z} \cdot P_{ijk_x l}^x \cdot P_{ijk_y m}^y \cdot P_{ijk_z n}^z \quad (3.35a) \end{aligned}$$

Die Integrale $P_{ijk_x l}^x$ hängen nicht mehr von m und n ab, $P_{ijk_y m}^y$ nicht von l und n und $P_{ijk_z n}^z$ nicht von l und m. Nur die Koeffizienten c sind von allen drei Indizes l, m und n abhängig.

3.2.3. Analytische Berechnung der Matricelemente

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie man alle eindimensionalen Integrale analytisch berechnen kann durch Zurückführung auf die Struktur

$$\sum_P \int_{x(l)}^{x(l+1)} x^p \cdot \exp[-a(x-b)^2] dx; \quad \begin{matrix} p = 0, 1, 2, \dots; \\ l = 1, 2, 3, \dots; \quad a > 0 \end{matrix} \quad (3.36)$$

wenn als Basisfunktionen einzeln verschiebbare und stauchbare Oszillatorfunktionen und als Potential ein abschnittsweise definiertes Polynom mit den Definitionsgrenzen $x(l)$ und $x(l+1)$ verwandt wird. Der Grad dieses Polynoms ist beliebig und kann auch für jeden Abschnitt anders sein. Noch einfacher ist die Anwendung der Basisfunktionen

$$\varphi(x) = c_{ab} \cdot x^a \cdot \exp(-bx^2); \quad a = 0, 1, 2, \dots; \quad b > 0 \quad (3.36a)$$

anstelle der Oszillatorfunktionen. Bei konstanter Stauchung und Verschiebung ist dieser Basissatz den Oszillatorfunktionen gleichwertig, da sich dann eine Oszillatorfunktion als Linearkombination aus diesen Funktionen darstellen läßt. Diese symmetrischen Funktionen haben auf jeder Seite nur ein Extremum und zwei Wendestellen. Abb. (3.14) zeigt Beispiele für solche Funktionen für $x \geq 0$. In Abb. (3.14a) ist die stufenlose Variationsmöglichkeit des Parameters a ($a \in \mathbb{R}$) angedeutet, die aber nur für die numerische Integration von Interesse ist.

Die Integrationsgrenzen $x(l)$ und $x(l+1)$ in Gl. (3.36) sind die Grenzen des Polynoms, mit dem das Potential im l -ten Abschnitt approximiert wird.

Für eine Oszillatorbasis ergeben sich die Integrale P_{ijkl}^x zu (für y - und z -Richtung entsprechend)

$$P_{ijkl}^x = \int_{x(l)}^{x(l+1)} H_{g(i)}(c_{1i}(x - v_i^x)) \cdot \exp\left[-\frac{c_{1i}^2}{2}(x - v_i^x)^2\right] \cdot x^k \cdot H_{g(j)}(c_{1j}(x - v_j^x)) \cdot \exp\left[-\frac{c_{1j}^2}{2}(x - v_j^x)^2\right] dx$$

$$\text{mit } c_{1i} = \sqrt{m^x \cdot \omega_i^x}, \quad c_{1j} = \sqrt{m^x \cdot \omega_j^x}, \quad \hbar = 1 \quad (3.37)$$

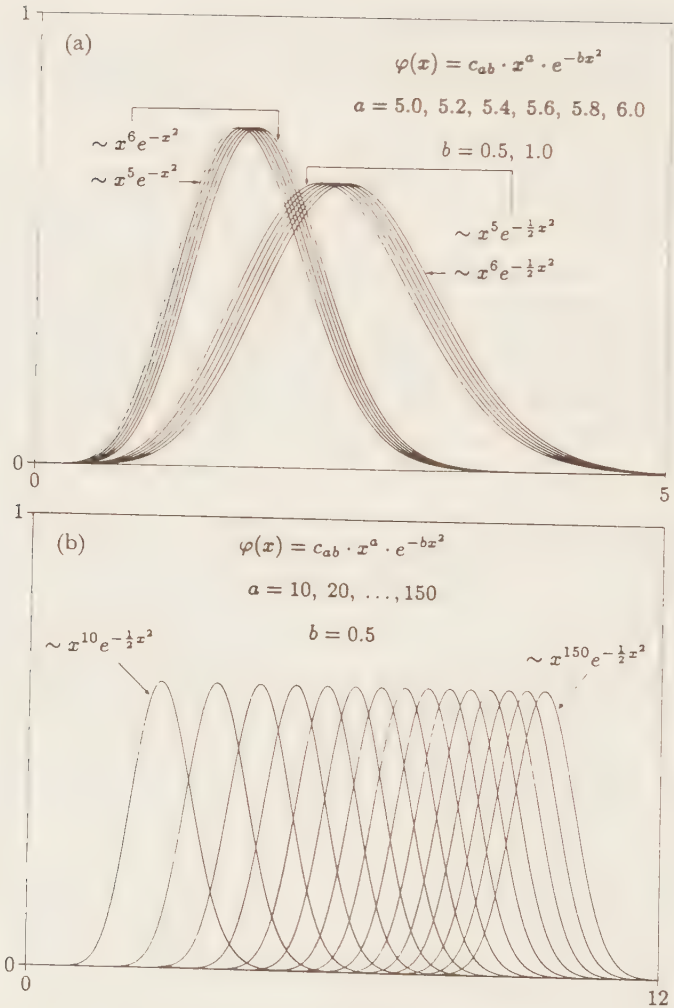


Abb. 3.14 Nichtorthogonale normierte Basisfunktionen. Der Parameter b bestimmt die Stauchung. Wie Abb. (b) zeigt, scheint der Parameter a näherungsweise lediglich eine Verschiebung zu bewirken. Die geringfügige Abweichung von einer nur verschobenen Funktion ist jedoch für die Vollständigkeit des Basissatzes wesentlich.

$H_{g(i)}$ und $H_{g(j)}$ sind Hermite - Polynome $g(i)$ -ten und $g(j)$ -ten Grades, v^x ist der Verschiebungsparameter und ω^x ist der Stauchungsparameter. Gl. (3.37) läßt sich durch folgende Transformation auf die Struktur Gl. (3.36) bringen:

$$P_{ijkl}^x = \exp(-c_4) \cdot \sum_{p=k}^{g(i)+g(j)+k} a_p \int_{z(l)}^{z(l+1)} x^p \cdot \exp[-c_2^2(x-c_3)^2] dx \quad (3.38)$$

$$\text{wobei} \quad \int x^p \cdot \exp[-c_2^2(x-c_3)^2] dx = \sum_{\nu=0}^p \binom{p}{\nu} \frac{c_3^{p-\nu}}{c_2^{\nu+1}} \int \bar{x}^\nu \cdot \exp(-\bar{x}^2) d\bar{x} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} \text{wobei} \quad \int \bar{x}^\nu \cdot \exp(-\bar{x}^2) d\bar{x} &= -\exp(-\bar{x}^2) \sum_{\mu=0}^{\rho-1} \frac{(\nu-1; -2; \mu)}{2^{\mu+1}} \bar{x}^{\nu-2\mu-1} \\ &+ (1-s) \frac{(1; 2; \rho) \cdot \sqrt{\pi}}{2^{\rho+1}} \Phi(\bar{x}) \end{aligned} \quad (3.40)$$

und sich die a_p über die Gleichung

$$H_{g(i)}(c_{1i}(x-v_i^x)) \cdot x^k \cdot H_{g(j)}(c_{1j}(x-v_j^x)) = \sum_{p=k}^{g(i)+g(j)+k} a_p \cdot x^p \quad (3.41)$$

bestimmen lassen. Ferner ist

$$\begin{aligned} c_2 &= \sqrt{\frac{c_{1i}^2 + c_{1j}^2}{2}}; \quad c_3 = \frac{c_{1i}^2 \cdot v_i^x + c_{1j}^2 \cdot v_j^x}{c_{1i}^2 + c_{1j}^2}; \\ c_4 &= \frac{c_{1i}^2 \cdot c_{1j}^2}{2(c_{1i}^2 + c_{1j}^2)} (v_i^x - v_j^x)^2; \quad \nu = 2\rho - s; \quad s \in \{0, 1\} \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$(a; b; \mu) := a(a+b)(a+2b) \cdot \dots \cdot (a + (\mu-1)b); \quad a, b \in R, \quad \mu \in \mathbb{N} \quad (3.43)$$

$$\Phi(\bar{x}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\bar{x}} e^{-t^2} dt \quad (3.44)$$

Die Integrale der kinetischen Energie T_{ij}^x lassen sich aus den Oszillatorfunktionen φ und den schon errechneten Integralen P_{ijkl}^x durch Einsetzen in die Schrödingergleichung bestimmen:

$$\begin{aligned} T_{ij}^x &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_j^x(c_{1j}(x - v_j^x)) \left(-\frac{1}{2m^x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \varphi_i^x(c_{1i}(x - v_i^x)) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_j^x \left[\left(g(i) + \frac{1}{2} \right) \omega_i^x - \frac{1}{2} m^x \omega_i^x (x - v_i^x)^2 \right] \varphi_i^x dx \\ &= \sum_{l=1}^{l_{max}-1} (c_5 \cdot P_{ij0l}^x + c_6 \cdot P_{ij1l}^x + c_7 \cdot P_{ij2l}^x) \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } c_5 &= \left(g(i) + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} m^x \omega_i^x v_i^{x2} \right) \omega_i^x \\ c_6 &= m^x \omega_i^{x2} v_i^x \\ c_7 &= -\frac{1}{2} m^x \omega_i^{x2} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Die Überlappmatrix ergibt sich zu

$$S_{ij}^x = \sum_{l=1}^{l_{max}-1} P_{ij0l}^x \quad (3.47)$$

Um Rechenzeit bei der Ermittlung der Integrale P_{ijkl}^x zu sparen, wird die Matrix P_{ij}^x für alle k und l in rechteckige Sektoren unterteilt, wo jeder Sektor identische Parameter v^x und ω^x für Verschiebung und Stauchung (und damit konstante Werte c_2 und c_3) enthält. Für jeden Sektor werden zunächst die Integrale

$$A(p) := \int_{x(l)}^{x(l+1)} x^p \cdot \exp[-c_2^2(x - c_3)^2] dx \quad (3.48)$$

berechnet. p durchläuft dabei Werte, die von den verschiedenen Graden der Hermite - Polynome bestimmt sind. Mit den Integralen $A(p)$ können

nach Gl. (3.38) alle Integrale P_{ijkl}^x ermittelt werden.

Die Vorab - Berechnung der Integrale $A(p)$ reduziert die Rechenzeit zur Ermittlung der eindimensionalen Integrale wesentlich. Für das in Tab. (3.12) angegebene Beispiel sind bei 10 Sektoren für das abschnittsweise definierte Potential und 10 Basisfunktionen für jede der drei Dimensionen (x,y,z)

10 (Sektoren) · 10/2 · (10 + 1) (Elemente (ij)) · 4 (Polynom 3. Grades)

= 2200 Integrale zu berechnen. Die dazu erforderliche Rechenzeit ist vernachlässigbar klein. Die meiste Rechenzeit wird für das Zusammen-
setzen der Hamiltonmatrix aus diesen eindimensionalen Integralen
(Gl. 3.35) verbraucht.

3.2.4. Numerische Berechnung der Matrixelemente

Die numerische Integration wurde mit dem Simpson - Verfahren durchgeführt:

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{6} [f(a) + 4f(a_1) + f(b)] \quad (3.49)$$

Es wurden zwar auch Integrationsformeln, die höhere Polynome als das Simpson - Verfahren verwenden, abgeleitet (die a_i sind äquidistante Stützstellen):

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{8} [f(a) + 3f(a_1) + 3f(a_2) + f(b)]$$

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{90} [7f(a) + 32f(a_1) + 12f(a_2) + 32f(a_3) + 7f(b)]$$

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{288} [19f(a) + 75f(a_1) + 50f(a_2) + 50f(a_3) + 75f(a_4) + 19f(b)] \quad (3.50)$$

Diese Formeln bringen jedoch bei gleicher Rechenzeit kein genaueres Ergebnis.

Anhang (8.4) zeigt für normierte Oszillatorfunktionen φ das durch Simpson - Integration ausgewertete Integral

$$\int_{-7}^7 \varphi_i(x) \varphi_j(x) dx; \quad i, j = 0, \dots, 5 \quad (3.51)$$

in Abhängigkeit von der Stützstellenzahl N . Man sieht aus dieser Tabelle, daß man mit etwa 100 Stützstellen eine sehr hohe Genauigkeit auch für Matricelemente mit höheren Basisfunktionen erwarten kann.

Es stellte sich heraus, daß die numerische der analytischen Integration im folgenden Sinne überlegen ist:

- (1) Die Flexibilität bei der Wahl der Basis - und Potentialfunktionen ist fast beliebig hoch.
- (2) Der Fehler, der durch die numerische Integration auftritt, ist um mehrere Größenordnungen kleiner als der Fehler, der durch die Unvollständigkeit des Basissatzes bedingt ist (vgl. Anhang 8.4).
- (3) Basisfunktionen und Potentiale brauchen nicht analytisch, sondern nur punktweise bekannt zu sein (vgl. Kap. (3.2.6)).
- (4) Obwohl die Rechenzeit bei der analytischen Integration klein ist, ist die Simpson - Integration noch kürzer: Um den dreidimensionalen Basissatz (104 Basisfunktionen) für das Ameisensäure - 2Wasser - Formiat - System (Kap. 5) aufzubauen, wurden für jede Dimension 10 Basisfunktionen zu den Potentialen x^0 , x^1 und x^2 (entsprechend: y und z) über 10 Segmenten an 201 Stützstellen berechnet. Aus diesen Basisfunktionswerten wurden $3 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 10 \cdot (10 + 1)/2 = 4950$ Integrale berechnet. Hinzu kommen noch $3 \cdot 10 \cdot (10 + 1)/2 = 165$ Integrale zur kinetischen Energie. Alles zusammen erfordert eine Rechenzeit von lediglich 0.17 Sekunden.

Die Rechnungen zu Ameisensäure - 2Wasser - Formiat wurden mit numerischer Integration durchgeführt. Dabei wirkte sich Vorteil (1) in folgender Art aus:

An den Rändern wird diese Potentialfläche sehr steil. Die Oszillatorfunktionen fallen an den Rändern zu langsam ab. Deshalb würden die Integralbeiträge aus den klassisch verbotenen Bereichen sehr hoch

werden und die Eigenwerte deformieren. Dieses Manko könnte bei der analytischen Integration nur durch einen noch größeren Basissatz wieder ausgeglichen werden. Bei numerischer Integration bietet sich der Ausweg an, die Oszillator – Basisfunktionen φ mit der Funktion

$$f(x) = \begin{cases} \exp \left[-\frac{a}{(x_{\max} - x)^2} - \frac{b}{(x_{\min} - x)^2} \right] & \text{für } x_{\min} < x < x_{\max}; \quad a, b > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.52)$$

zu multiplizieren. Diese Funktion ist in Abb. (3.15) für verschiedene Paare $a = b$ dargestellt ($a = b = 0.1; 0.03; 0.01; 0.003; 0.001$). Innerhalb des Intervalls $x_{\min} < x < x_{\max}$ ist diese Funktion von null verschieden; die Funktionswerte liegen um so näher bei 1, je kleiner a und b sind. An den Rändern ist $f(x)$ stetig – differenzierbar. Da die Basisfunktionen $f \cdot \varphi$ außerhalb des Bereiches $(x_{\min}, x_{\max})$ null sind, ist das Potential für die Rechnung dort unendlich. Da die Potentialfläche aber bei $x_{\min}$ und $x_{\max}$ mehr als 40000 cm^{-1} über dem Minimum liegt, bedeutet dies keine Einschränkung für die Genauigkeit der Rechnung.

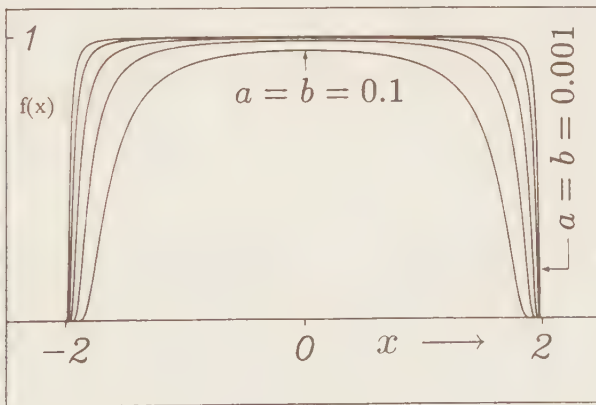


Abb. (3.15) Stetig differenzierbare Wichtungsfunktion f .
Die Basisfunktionen φ werden dadurch an den Rändern abgeschwächt und besser an das Potential adaptiert.

Die für die Integrale der kinetischen Energie erforderlichen zweiten Ableitungen der Basisfunktionen kann man sich analytisch beschaffen (z. B. mit REDUCE) oder – wie in Kap. 5 durchgeführt – mit einer sehr genauen 11 – Punkte – Formel

$$y_n'' \approx \frac{1}{h^2} \left[\frac{1}{3150}(y_{n-5} + y_{n+5}) - \frac{5}{1008}(y_{n-4} + y_{n+4}) + \frac{5}{126}(y_{n-3} + y_{n+3}) - \frac{5}{21}(y_{n-2} + y_{n+2}) + \frac{5}{3}(y_{n-1} + y_{n+1}) - \frac{5269}{1800}y_n \right] \quad (3.53)$$

die man aus einem Taylor – Ansatz für die 10 benachbarten Punkte $y_{n-5} \dots y_{n-1}$ und $y_{n+1} \dots y_{n+5}$ erhält. h ist die Differenz von zwei benachbarten Abszissenwerten.

3.2.5. Zwei Beispiele: Eindimensionales 5 – Minima – Potential und zweidimensionales 4 – Minima – Potential

Die eindimensionale Schrödingergleichung wurde für das Potential in Gl. (3.21) mit $a=2$ und $M=5$ gelöst. Tab. (3.13) zeigt die untersten 10 Zustände für dieses Potential. Die als "exakt" ausgewiesenen Werte wurden mit dem Verfahren aus Kap. (3.1) bestimmt und dienen zur Überprüfung der anderen – von der Matrixdimension N abhängigen – Werte. In jedes der fünf Minima wurden 4,5,6,7,8 und 9 Oszillatorfunktionen plazierte, so daß die Dimension der Hamilton – Matrix von $N=20$ bis $N=45$ reicht. Je nach der Größe der Hamiltonmatrix erkennt man eine Genauigkeit der Energieeigenwerte von 4(3) bis 6 Stellen.

Tab. (3.13) zeigt einerseits die Überlegenheit des in Kap. (3.1) dargestellten Verfahrens. (Die als "exakt" ausgewiesenen Werte wurden mit diesem Verfahren bestimmt; "exakt" bedeutet, daß alle angegebenen Stellen richtig sind.) Andererseits wird die Flexibilität des Matrix – Verfahrens aus diesem Kapitel deutlich, die wesentlich bedingt ist durch die Verschiebbarkeit und Stauchbarkeit jeder einzelnen Basisfunktion. Diese Flexibilität zahlt sich allerdings erst bei zwei oder drei Dimensionen aus, wenn das Verfahren aus Kap. (3.1) nicht mehr allein angewandt werden kann.

Abb. (3.16) zeigt ein zweidimensionales 4 – Minima – Potential (vier Rotationsparaboloide):

$$V(x,y) = V^x(x) + V^y(y)$$

Zustand	N	Energie	Zustand	N	Energie
0	20	.45940794	5	20	1.28960044
0	25	.45939243	5	25	1.28959572
0	30	.45939237	5	30	1.28910863
0	35	.45936795	5	35	1.28910728
0	40	.45936726	5	40	1.28900638
0	45	.45936077	5	45	1.28899995
0	exakt	.45935648	5	exakt	1.28895651
1	20	.47378870	6	20	1.35913400
1	25	.47376437	6	25	1.35908882
1	30	.47375936	6	30	1.35873737
1	35	.47374546	6	35	1.35869636
1	40	.47374387	6	40	1.35866242
1	45	.47374256	6	45	1.35863807
1	exakt	.47373572	6	exakt	1.35859793
2	20	.49426763	7	20	1.46414695
2	25	.49423260	7	25	1.46407238
2	30	.49422711	7	30	1.46381845
2	35	.49421695	7	35	1.46376136
2	40	.49421569	7	40	1.46373629
2	45	.49421497	7	45	1.46372505
2	exakt	.49421114	7	exakt	1.46369364
3	20	.51562068	8	20	1.59056617
3	25	.51557825	8	25	1.59036139
3	30	.51556685	8	30	1.59023119
3	35	.51556426	8	35	1.59011247
3	40	.51555778	8	40	1.59011031
3	45	.51555769	8	45	1.59007680
3	exakt	.51555533	8	exakt	1.59006414
4	20	.53164429	9	20	1.71057611
4	25	.53158607	9	25	1.71036571
4	30	.53157644	9	30	1.71020842
4	35	.53157383	9	35	1.71016700
4	40	.53156926	9	40	1.71016008
4	45	.53156896	9	45	1.71013944
4	exakt	.53156740	9	exakt	1.71013149

Tab. (3.13) Genauigkeit der 10 tiefsten Eigenwerte zu einem eindimensionalen 5 - Minima - Potential für verschieden große Basisfunktionssätze (Matrixdimension N)

wobei sich V^X und V^Y nach (Gl. 3.21) mit $a = 1$ und $M = 2$ berechnen. In jedes Minimum wurden Produkt - Oszillator - Basisfunktionen gelegt. Tab. (3.14) zeigt das Ergebnis für 16 - , 36 - , 64 - und 100 - dimensionale Matrizen (2.2, 3.3, 4.4 und 5.5 Basisfunktionen in jedem Minimum). Die exakten Werte ergeben sich aus der Addition der eindimensionalen Eigenwerte (shooting - Methode) (vgl. Kap. (3.2.6)). Neben den Ergebnissen sind die relativen Fehler $(E - E_{\text{exakt}})/E_{\text{exakt}}$ in Prozent dargestellt.

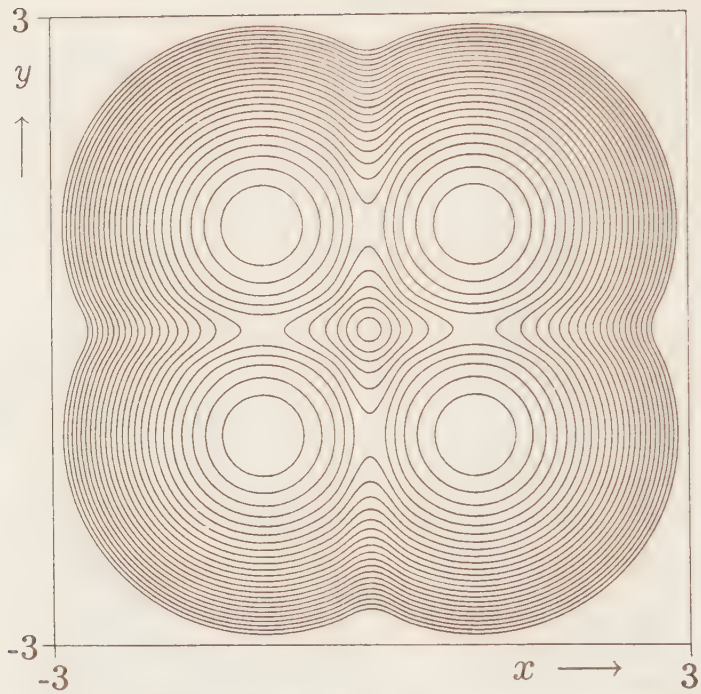


Abb. (3.16) Aus zwei eindimensionalen Doppelminimumpotentialen additiv zusammengesetztes zweidimensionales 4 - Minima - Potential. Im Zentrum befindet sich ein Maximum.

N	E_1	F(%)	E_2	F(%)	E_3	F(%)
16	.62080	.304	1.04541	.165	1.47002	.106
36	.61987	.153	1.04431	.059	1.46875	.019
64	.61934	.068	1.04395	.025	1.46856	.006
100	.61914	.036	1.04383	.013	1.46851	.003
-	.61892	exakt	1.04369	exakt	1.46847	exakt
N	E_4	F(%)	E_5	F(%)	E_6	F(%)
16	1.82245	.718	2.24706	.574	2.55402	1.879
36	1.81190	.135	2.23634	.094	2.50836	.057
64	1.81019	.040	2.23480	.026	2.50736	.018
100	1.80979	.018	2.23447	.011	2.50712	.008
-	1.80946	exakt	2.23423	exakt	2.50692	exakt

Tab. (3.14) Die sechs tiefsten (z. T. entarteten) Eigenwerte zu einem zweidimensionalen 4 - Minima - Potential für verschieden große Basisfunktionssätze.

N = Matrixdimension, F = Fehler in Prozent

3.2.6. Einbeziehung des Verfahrens (3.1) in das Basisfunktionenkonzept für die mehrdimensionale Schrödingergleichung

Es stellt sich die Frage, ob man die genauen Ergebnisse der shooting - Methode (Kap. 3.1) als "Bausteine" für die Lösung der Schrödingergleichung in zwei oder drei Dimensionen verwenden kann. Falls das Potential in der folgenden Weise

$$V(x, y, z) = V^x(x) + V^y(y) + V^z(z) \quad (3.54)$$

additiv ist, ist die Schrödingergleichung separierbar und deswegen mit dem shooting - Verfahren lösbar. Die mehrdimensionalen Eigenfunktionen sind dann Produkte aus den eindimensionalen.

Addiert man zu $V(x, y, z)$ ein Störpotential $\Delta V(x, y, z)$ ($= \Delta V^x + \Delta V^y + \Delta V^z$), so kann man die Eigenwerte zu diesem veränderten Potential

$$V(x, y, z) = V^x(x) + V^y(y) + V^z(z) + \Delta V(x, y, z) \quad (3.55)$$

dadurch ermitteln, daß man die Eigenfunktionen des ungestörten Problems als Basisfunktionen des gestörten Problems (Gl. 3.55) benutzt. Außerdem können weitere Basisfunktionen (z. B. Oszillatorfunktionen) benutzt werden, die gut an die Störung ΔV adaptiert sind.

Um zu testen, wie genau die Ergebnisse sind, die solch ein Vorgehen liefert, wurde zunächst das folgende eindimensionale Problem berechnet: Gegeben ist ein ungestörtes symmetrisches 7 - Minima - Potential (alle Minima gleich hoch). Das gestörte 7 - Minima - Potential ergibt sich daraus durch Überlagerung einer Gaußfunktion über dem mittleren Minimum mit Amplituden von -500, -100, 100 und 500 cm^{-1} (Abb. 3.17). Mit dem Verfahren aus Kap. (3.1) lassen sich Eigenwerte und Eigenfunktionen (punktweise) für beide Potentiale sehr genau bestimmen. Die so ermittelten Eigenwerte des gestörten Potentials dienen als Kontrollwerte für die Eigenwerte, die mit dem Matrizenverfahren bestimmt werden. Die Integrale der Hamilton - und Überlappmatrix wurden mittels der punktweise gegebenen Basisfunktionswerte mit (Gl. 3.49) errechnet. Es wurden auch zusätzliche Basisfunktionen (Oszillatorfunktionen), deren Zentrum mit dem Zentrum des Störpotentials zusammenfällt, verwendet. Tab. (3.15) zeigt das Ergebnis dieser Rechnung für die fünf tiefsten Niveaus. Unter der Spalte "Basis" sind Zahl und Art der verwendeten Basisfunktionen aufgeführt (z. B.

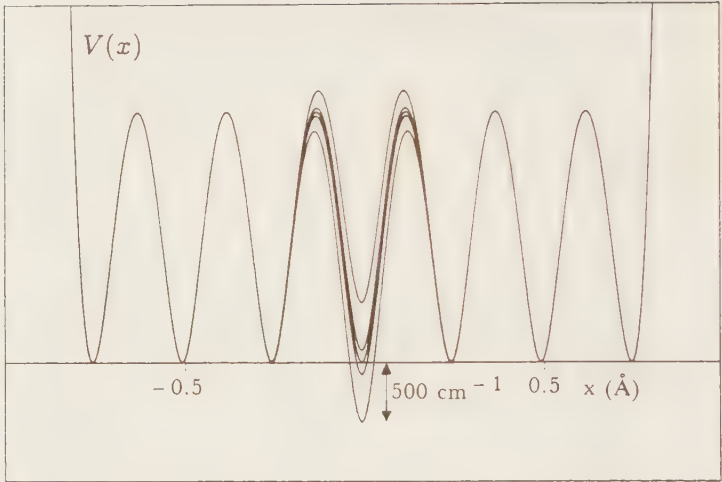


Abb. (3.17) 7 - Mimima - Potential, dem verschiedene Störpotentiale (Gaußfunktionen) am 4. Minimum überlagert sind

(vgl. Gl. 6.1 mit $c_4 = 0.19125$, $c_2 = -0.08560$, $c_0 = 0.00958$, $m = 7$)

ΔV (cm^{-1})	Basis	E_0	E_1	E_2	E_3	E_4 cm^{-1}
-500	10+0	606.4618	964.5796	980.4544	1087.3161	1111.8981
	10+5	604.5345	964.5475	980.1481	1087.2553	1111.2721
	exakt	604.5089	964.5393	980.1425	1087.2428	1111.2601
-100	10+0	898.3760	972.1814	1007.1509	1098.2418	1147.9273
	10+5	898.3433	972.1809	1007.1247	1098.2404	1147.8688
	exakt	898.3428	972.1807	1007.1243	1098.2400	1147.8678
100	10+0	957.7066	975.2720	1056.2936	1103.6416	1215.5055
	10+5	957.7050	975.2717	1056.2804	1103.6405	1215.4029
	exakt	957.7050	975.2715	1056.2802	1103.6401	1215.4011
500	10+0	977.2546	980.4088	1103.3387	1114.2822	1356.0864
	10+5	977.2340	980.4046	1103.3191	1114.2666	1356.0769
	exakt	977.2334	980.4012	1103.3184	1114.2569	1356.0767

Tab. (3.15) Die fünf tiefsten Niveaus des gestörten 7 - Mimima - Potentials (Abb. 3.17), ermittelt mit 10 Eigenfunktionen zum ungestörten Potential und 5 (0) Oszillator - Basis - funktionen. Amplitude des Störpotentials:
- 500, - 100, 100 und 500 cm^{-1}

bedeutet 10+5: 10 Eigenfunktionen vom ungestörten Potential + 5 Oszillatorbasisfunktionen). Die Eigenwerte zu 10+0 Basisfunktionen weisen 5...6 Stellen Genauigkeit auf, die zu 10+5 Basisfunktionen 6...7 Stellen. Die größte Ungenauigkeit liegt vor, wenn das Störpotential negativ ist: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Grundzustandes ist dann in der Nähe des Störpotentials deutlich größer. Diese Ergebnisse lassen auch für den folgenden zweidimensionalen Fall eine hinreichende Genauigkeit erwarten.

Abb. (3.18) zeigt ein gestörtes zweidimensionales Potential:

$$V(x, y) = V^x(x) + V^y(y) + \Delta V(x, y) \quad (3.55a)$$

Der Übersicht wegen wurde diese Abb. in zwei Teile geteilt: Abb. (3.15a) zeigt nur die Minima ($V(x, y) = 0, \dots, 1500 \text{ cm}^{-1}$), (3.15b) läßt die Minima leer und zeigt nur die Maxima ($V(x, y) = 1500 \text{ cm}^{-1} \dots 5000 \text{ cm}^{-1}$). $\Delta V(x, y) = 500 \text{ cm}^{-1}$ ist positiv gewählt. Die eindimensionalen Anteile sind 9 - bzw. 7 - Minima - Potentiale, die aus Polynomen 4. Grades abschnittsweise, aber stetig - differenzierbar zusammengesetzt sind (Gl. 6.1). Das Störpotential ist ein Produkt aus zwei Gaußfunktionen:

$$\Delta V(x, y) = a \cdot \exp[-b(x - c)] \cdot \exp[-d(y - e)] \quad (3.56)$$

$V(x, y)$ ist damit ein Spezialfall von Gl. (3.25). Hamiltonmatrix und Überlappmatrix sind deshalb aus eindimensionalen Integralen aufbaubar, die genau wie im vorangehenden eindimensionalen Beispiel mit der Simpson - Formel erchenbar sind.

Die Halbwertsbreiten des Störpotentials sind so gewählt, daß sich die Störung im wesentlichen nur am Kreuzungspunkt vom 5. Minimum in x - Richtung und 4. Minimum in y - Richtung bemerkbar macht. Wie im eindimensionalen Beispiel wurden die Amplituden - 500, - 100, 100 und 500 cm^{-1} gesetzt.

Tab. (3.16) zeigt die zehn tiefsten Energieniveaus für diese vier Amplituden der Störfunktion bei jeweils vier verschiedenen Basissätzen. Die minimale Zahl der verwendeten Eigenfunktionen des ungestörten Potentials ist 25 (für jede Dimension 5), die maximale Zahl 49. In zwei Fällen wurden 9 bzw. 16 Oszillatorfunktionen verwandt, in den beiden anderen Fällen keine. Die Eigenwerte sind bis zu 6 Stellen genau. Die größte Ungenauigkeit tritt - wie aus dem eindimensionalen Beispiel erwartet - für den Grundzustand bei negativem Störpotential auf.

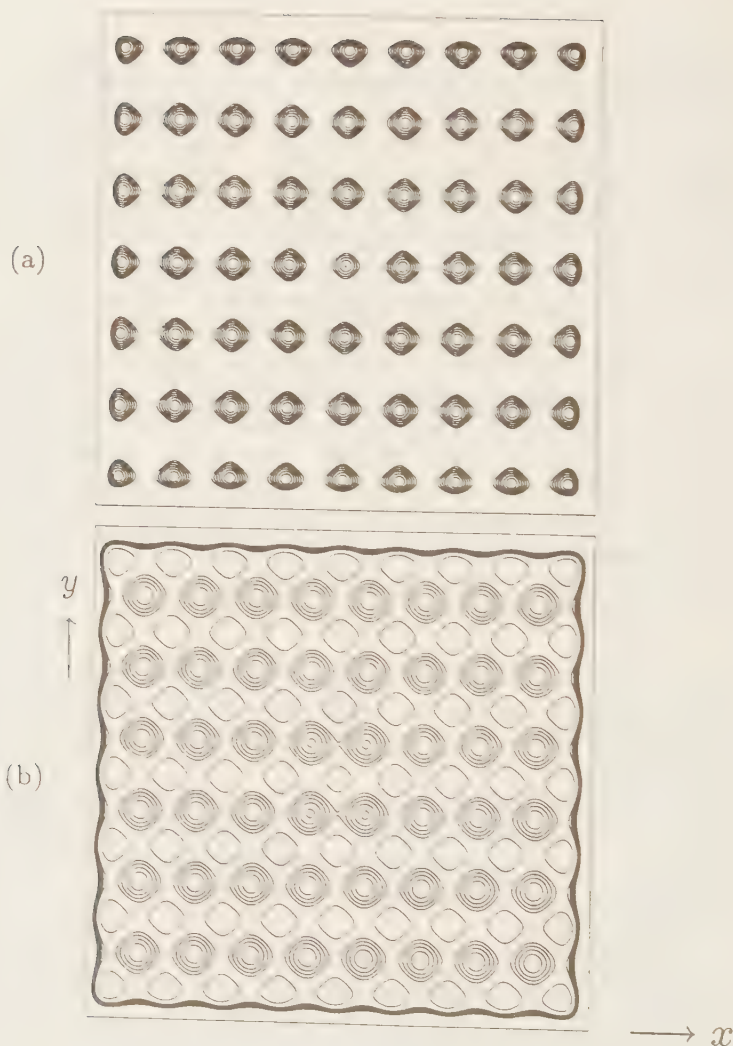


Abb. (3.18) Potential $V^x + V^y + \Delta V(x, y)$, Amplitude von $\Delta V = 500 \text{ cm}^{-1}$

(3.18a) Minima (Höhenlinien von $0 \dots 1500 \text{ cm}^{-1}$)

(3.18b) Maxima (Höhenlinien von $1500 \text{ cm}^{-1} \dots 5000 \text{ cm}^{-1}$)

waagerechter Abstand der Minima: $0.20 \text{ \AA}$; Wallhöhe: 2000 cm^{-1}

senkrechter Abstand der Minima: $0.25 \text{ \AA}$; Wallhöhe: 3000 cm^{-1}

Halbwertsbreiten der überlagerten Gaußfunktion: 0.2 und $0.3 \text{ \AA}$

$\Delta V_{\max}$ (cm^{-1})	Basis	1. Block: $E_1 \dots E_5$, 2. Block: $E_6 \dots E_{10}$ (cm^{-1})				
	5·5	2009.8420	2153.9437	2154.9327	2171.4670	2192.1933
	5·5 + 3·3	2000.0368	2152.7340	2154.8764	2171.3827	2190.7137
	6·6 + 4·4	1995.4604	2152.4745	2154.8243	2171.1861	2189.9587
	7·7	1988.7660	2150.1088	2154.6722	2171.2954	2188.6077
500	5·5	2196.9491	2228.9711	2229.0388	2230.4627	2244.0394
	5·5 + 3·3	2196.9478	2228.8490	2228.9684	2229.4976	2243.9764
	6·6 + 4·4	2196.9431	2228.8187	2228.8381	2229.3253	2243.9297
	7·7	2196.9450	2228.3197	2228.8379	2228.9407	2243.8068
	5·5	2130.1144	2163.2318	2174.2576	2191.0162	2197.3549
	5·5 + 3·3	2130.1061	2163.2286	2174.2574	2190.9522	2197.3549
	6·6 + 4·4	2130.1023	2163.2269	2174.2519	2190.9503	2197.3547
	7·7	2129.7413	2163.2246	2174.2521	2190.8569	2197.3548
-100	5·5	2220.1385	2231.1440	2236.5217	2249.8496	2262.8871
	5·5 + 3·3	2220.1242	2231.1439	2236.5074	2249.8442	2262.8516
	6·6 + 4·4	2220.1211	2231.1397	2236.5053	2249.8413	2262.8467
	7·7	2219.8266	2231.1405	2236.5164	2249.8405	2262.7614
	5·5	2148.5423	2166.2004	2175.4192	2197.5514	2205.2828
	5·5 + 3·3	2148.5410	2166.1982	2175.4190	2197.5513	2205.2208
	6·6 + 4·4	2148.5401	2166.1970	2175.4141	2197.5511	2205.2192
	7·7	2148.4179	2166.1944	2175.4143	2197.5512	2205.1729
100	5·5	2232.1105	2235.6049	2240.2978	2252.5138	2271.1942
	5·5 + 3·3	2232.1104	2235.5928	2240.2845	2252.5090	2271.1940
	6·6 + 4·4	2232.1063	2235.5893	2240.2826	2252.5065	2271.1938
	7·7	2232.1072	2235.3669	2240.2927	2252.5052	2271.1941
	5·5	2151.3513	2170.3148	2177.3608	2197.9317	2212.2625
	5·5 + 3·3	2151.3321	2170.2913	2177.3571	2197.9295	2211.3540
	6·6 + 4·4	2151.3309	2170.2772	2177.2568	2197.9259	2211.3330
	7·7	2150.6150	2170.2119	2177.2604	2197.9279	2211.0383
500	5·5	2233.8736	2247.4366	2250.5493	2257.1760	2271.6911
	5·5 + 3·3	2233.8707	2247.1328	2250.1607	2257.0973	2271.6874
	6·6 + 4·4	2233.7781	2247.0995	2250.1013	2257.0569	2271.6824
	7·7	2233.7983	2247.3168	2248.3595	2256.9977	2271.6879

Tab. (3.16) Die zehn tiefsten Niveaus des gestörten zweidimen-
sionalen 63 – Minima – Potentials. Von oben nach unten
beträgt die Amplitude des Störpotentials: – 500, – 100,
100 und 500 cm^{-1} . Zu jedem Störpotential gehören vier
verschiedene Basissätze.

Bei der Ermittlung der Eigenfunktionswerte mit dem Verfahren aus
Kap. (3.1) genügten $N = 400$ Stützstellen – ein Grund, warum die
Rechenzeit so klein ist. Je nach der Größe des Basissatzes wurden für
die vollständigen Rechnung (einer Rechnung entsprechen zwei Zeilen in
Tab. (3.16), z. B. erste und fünfte Zeile) nur 0.25 bis 0.7 Sekunden
(CYBER 995) benötigt.

Kristallstrukturen mit Fehlstellen kann man vielleicht durch solche Potentiale darstellen. Auch für dreidimensionale quasiperiodische Potentiale mit einer oder mehreren Störstellen ist dieses Verfahren noch brauchbar.

Die Generierung von Basisfunktionen mit der shooting - Methode aus Kap. (3.1) bewährt sich auch bei dem zweidimensionalen Doppelminimumpotential

$$V(x) = 0.19125 \cdot x^4 - 0.08560 \cdot x^2 + 0.03893 \cdot y^2 \\ 0.02314 \cdot y + 0.10339 \cdot x^2 y + 0.00958 \quad ; \quad x \text{ und } y \text{ in a.E.} \quad (3.57)$$

von $H_5O_2^+$ (Brückenabstand: 2.6 Å, Lit.3): Durch dieses Potential wurden zwei zueinander senkrechte Schnitte (waagerechter Schnitt bei $y_0 = -0.1$ a.E.; senkrechter Schnitt bei $x_0 = 0.47$ a.E.) gelegt. Dadurch sind zwei eindimensionale Potentiale V_x und V_y bestimmt. Die Produkte aus den Eigenfunktionen zu den Potentialen V_x und V_y (Verfahren aus Kap. 3.1) wurden als Basisfunktionen für das Potential $\hat{V}(x,y)$ (Gl. 3.57) verwendet. Tab. (3.17) vergleicht die so erhaltenen acht tiefsten Eigenwerte für 60, 72, 84, 96, 112 und 128 Basisfunktionen mit den

		n Zeit $E_1 - E_8$		Basisfunktionen aus shooting-Methode							
(a)	60	0.99	1305.403	1672.179	1715.905	2105.874	2125.873	2537.877	2539.621	2954.265	
	72	1.49	1305.403	1672.179	1715.904	2105.874	2125.855	2537.610	2539.621	2951.851	
	84	2.13	1305.379	1672.179	1715.821	2105.874	2125.462	2536.260	2539.621	2948.602	
	96	2.93	1305.379	1672.167	1715.821	2105.778	2125.462	2536.260	2539.230	2948.602	
	112	4.43	1305.379	1672.167	1715.821	2105.778	2125.461	2536.254	2539.230	2948.522	
	128	6.22	1305.379	1672.167	1715.821	2105.778	2125.461	2536.254	2539.230	2948.521	
		n Zeit $E_1 - E_8$		Oszillator-Basisfunktionen							
(b)	60	0.86	1306.080	1673.195	1716.687	2107.126	2127.657	2540.804	2560.866	2975.456	
	72	1.31	1305.429	1672.326	1715.986	2105.946	2127.128	2539.518	2560.456	2974.224	
	84	1.91	1305.433	1672.307	1715.984	2105.902	2125.854	2538.720	2539.380	2972.983	
	96	2.73	1305.433	1672.307	1715.979	2105.902	2125.833	2536.889	2539.378	2951.629	
	112	4.16	1305.406	1672.190	1715.885	2105.832	2125.549	2536.342	2539.301	2950.785	
	128	6.04	1305.384	1672.177	1715.824	2105.787	2125.464	2536.254	2539.221	2950.707	

Tab. (3.17) Die Basisfunktionen aus der shooting - Methode (a) liefern genauere Ergebnisse als die Oszillator - Basis - funktionen (b). Dargestellt sind die acht tiefsten Eigen - werte zu sechs Basissätzen mit n Basisfunktionen zum Potential in Gl. (3.57). Die Rechenzeit (Cyber 995) ist in Sekunden angegeben.

Eigenwerten, die sich bei reinen Oszillatorfunktionen ergeben. Beide Gruppen von Basisfunktionen sind optimiert. Im ersten Fall geschieht dies durch Festlegung der beiden senkrechten Schnitte x_0 und y_0 ; im zweiten Fall wurde $\omega^x = 1900 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega^y = 420 \text{ cm}^{-1}$ gewählt. Bei gleicher Basisfunktionszahl liefert das Verfahren mit den aus der shooting - Methode gewonnenen Basisfunktionen viel genauere Ergebnisse. Die drei untersten Zustände haben bereits bei 84 Basisfunktionen eine Genauigkeit von 6...7 Stellen. Die Eigenwerte eines 96 - Oszillator - Basisfunktionen - Ansatzes entsprechen in der Genauigkeit etwa einem 60 - Funktionen - Ansatz aus der shooting - Methode.

Am Schluß dieses Abschnitts sei noch auf folgende Fragestellung hingewiesen, deren Lösung wohl von Interesse wäre:

Gegeben sei ein Multiminima - Potential $V(x,y)$ (oder $V(x,y,z)$). Gesucht ist eine optimale Zerlegung

$$V(x,y) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(x)V_4(y) + V_5(x)V_6(y) + \dots \quad (3.58)$$

so, daß die Eigenwerte zu $V(x,y)$ bei konstanter Größe der Basissätze am genauesten sind. Basisfunktionen sollen dabei Produkte aus Eigenfunktionen zu $V_1(x)$ und $V_2(y)$ sein (evtl. auch weitere Basisfunktionen wie in Tab. 3.16). Ein wichtiges Kriterium für eine solche optimale Zerlegung besteht darin, daß $V_1(x)$ und $V_2(x)$ groß und die restlichen Glieder klein sind.

3.3. Zwei integralfreie Verfahren zur Lösung der stationären Schrödingergleichung

3.3.1. Einleitung

Es werden zwei Verfahren vorgestellt, die eine Lösung ohne Berechnung von Integralen ermöglichen. Statt dessen werden lediglich Funktionswerte der Basisfunktionen und deren zweite Ableitungen an frei wählbaren diskreten Stellen benötigt. Bei dem ersten Verfahren wird der Basisfunktionenansatz als least - square - Problem formuliert, beim zweiten als nichthermitesches Eigenwertproblem.

In Testrechnungen stellte sich allerdings heraus, daß das in

Kapitel (3.2) beschriebene Verfahren überlegen ist - insbesondere deswegen, weil mit der Simpson - Formel fast beliebig wählbare Basisfunktionen sehr genau und schnell integriert werden können.

3.3.2. Der least - square - Ansatz

Wie beim Verfahren (3.1) ist die Energie E Inputparameter. $\varphi_j(x)$ sei die j - te Basisfunktion, die von einer oder mehreren Variablen (x ist dann Vektor) abhängen kann. Es sei

$$\varphi_{ij} := \varphi_j(x_i) \quad (3.59)$$

der Funktionswert an einer Stelle x_i . An allen Punkten x_i ($i = 1, \dots, m$) erfüllt eine Linearkombination aus den Basisfunktionen

$$(H - E) \sum_{j=1}^n c_j \cdot \varphi_{ij} \approx 0; \quad i = 1, \dots, m > n \quad (3.60)$$

näherungsweise die Schrödingergleichung. Dies läßt sich mit der Abkürzung

$$a_{ij} := (H - E) \varphi_{ij}$$

als least - square - Problem für die Koeffizienten c_j formulieren:

$$\begin{array}{l} \text{m Zeilen} \\ \text{(m Punkte)} \\ \text{m+1-te Zeile} \end{array} \begin{pmatrix} a_{11} & . & . & . & . & a_{1n} \\ \dots & . & . & . & . & \dots \\ \dots & . & . & . & . & \dots \\ a_{m1} & . & . & . & . & a_{mn} \\ 0 & . & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ . \\ . \\ . \\ c_n \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 0 \\ . \\ . \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.61)$$

n Spalten (n Basisfunktionen)

Die $(m + 1)$ - te Zeile dient dazu, die triviale Lösung ($c_j = 0$ für alle j) zu verhindern: Ein beliebiger Koeffizient c_k wird 1 gesetzt. Diese Wahl ist willkürlich und wirkt sich nur bei der Normierung der Eigenfunktionen aus. Für jede vorgegebene Energie E ergeben sich auf den rechten Seiten von Gl. (3.60) oder (3.61) für jeden Punkt i ($i = 1, \dots, m$) Residuen Res_i . Ein Maß für den Fehler F ist der Ausdruck

$$F = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m |Res_i| \quad (3.62)$$

Dieses in den Residuen lineare Fehlermaß ist dem üblichen quadratischen Fehlermaß vorzuziehen; das quadratische Fehlermaß wird nämlich bei größer werdendem m immer kleiner, ohne daß die Residuen selbst kleiner werden. Der Fehler in Gl. (3.62) kann für große m bei einem eindimensionalen Potential als Fläche zwischen der x -Achse und der Funktion

$$f(x) = (H - E) \sum_{j=1}^n c_j \cdot \varphi_j(x) = (H - E) \Psi(x) \quad (3.63)$$

interpretiert werden.

Da nur bei den Eigenwerten quadratintegrale Wellenfunktionen als Lösungen vorkommen und alle Basisfunktionen quadratintegabel sind, ist bei den Eigenwerten ein minimaler Fehler F zu erwarten.

Abb. (3.19) zeigt den Fehler F über der Energie E zum eindimensionalen Potential

$$V(x) = 0.19125 \cdot x^4 - 0.08560 \cdot x^2 + 0.00958; \quad x \text{ in a.E.} \quad (3.64)$$

für den zweiten angeregten Zustand der Proton-Valenzschwingung im System $H_5O_2^+$ (Lit.3). Parameter ist die Zahl der Basisfunktionen n . Der Fehler F ist logarithmisch aufgetragen. Die Streckungsfaktoren in E -Richtung betragen in Abb. (b) 10, in Abb. (c) 100 und in (d) 1000 gegenüber (a). Für 20 Basisfunktionen verringert sich der Fehler F in unmittelbarer Umgebung des Eigenwertes um etwa fünf Zehnerpotenzen. Bei weniger Basisfunktionen ist die Verringerung deutlich schwächer ausgeprägt.

Abb. (3.19) verdeutlicht auch, was in der numerischen Rechnung mit der näherungsweisen Vollständigkeit eines Basisfunktionssatzes gemeint ist: Das überbestimmte Gleichungssystem (3.61) konnte bei $m = 40$ Punkten und $n = 20$ Basisfunktionen am Eigenwert $E = 3149.4643$ mit einem Fehler $F < 10^{-10}$ gelöst werden. Der Quotient

$$Q = \frac{F(E_{Eig})}{F(E_{Eig} + \Delta E)} \quad (3.65)$$

aus den Fehlern an einem Eigenwert E_{Eig} und einem benachbarten Energienwert $E_{Eig} + \Delta E$ ist ein direktes Maß für den Grad der Vollständigkeit des Basisfunktionssatzes; im Idealfall ist $Q = 0$.

Um das Fehlerminimum zu finden, kann man ähnlich vorgehen wie

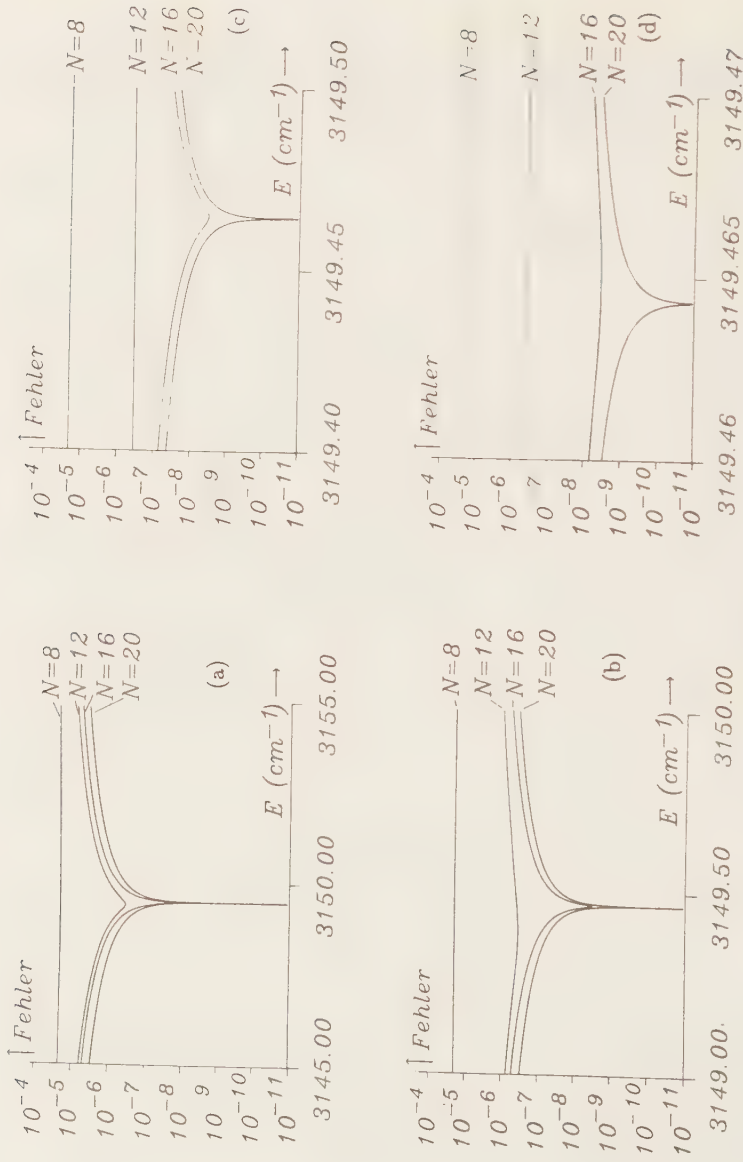


Abb. (3.19) Je nach Basisfunktionszahl N verringert sich der Fehler (Gl. 3.62) am Eigenwert um mehrere Zehnerpotenzen. Eigenwert ist $E_2 = 3149.4643$ zum Potential nach (Gl. 3.64). Die Basisfunktionen errechnen sich nach (Gl. 3.36a).

in Kap. (3.1): Es werden Fehlerpunkte $F(E_1), F(E_2), \dots$ zu den ad hoc vorgegebenen Energien $E_1, E_2, \dots$ berechnet. Falls

$$F(E_i) < F(E_{i-1}) \wedge F(E_i) < F(E_{i+1}) \quad (3.66)$$

ist ein Minimum gefunden. Durch diese Punkte werden dann kubische Spline - Funktionen gelegt und von der so erhaltenen Fehlerfunktion das Minimum bestimmt. Dieses Minimum ist der erste Iterationsschritt. Tab. (3.18) zeigt für denselben Eigenwert wie in Abb. (3.19), daß die Genauigkeit des Verfahrens für den eindimensionalen Fall bei 20 (nur achsensymmetrischen) Basisfunktionen nach Gl. (3.36a) acht Stellen beträgt. Der als "exakt" bezeichnete Kontrollwert wurde mit dem Verfahren aus Kap. (3.1) bestimmt.

n	E_2
10	3149.20127
12	3149.41055
14	3149.46602
16	3149.46495
18	3149.46426
20	3149.46428
exakt	3149.46434

Tab. (3.18)

Genauigkeit des Energieeigenwertes E in
Abhängigkeit von der Basisfunktionenzahl N

Wie beim Matrizen - Eigenwertproblem können die Eigenwerte von den ad hoc gewählten Basisfunktionsparametern abhängen. Abb. (3.20) zeigt den auch in Abb. (3.19) vorkommenden Eigenwert in Abhängigkeit

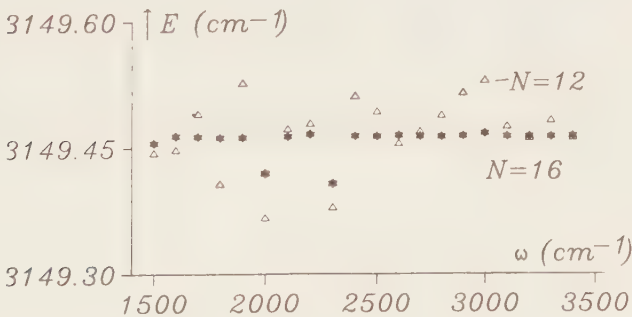


Abb. (3.20) Bei größeren Basissätzen (hier: $N = 16$) hängen die Ergebnisse weit weniger vom Stauchungsparameter ω ab.

des Stauchungsparameters ω für zwei Basisfunktionssätze ($n = 12$ und $n = 16$). Man sieht, wie bei dem größeren Basissatz der Eigenwert weit weniger von ω abhängt.

Im Gegensatz zum Matrizen - Eigenwertproblem kann das Ergebnis auch von den ad hoc gewählten Punkten $(x_1, \dots, x_m)$ abhängen. Je vollständiger der Basissatz ist, um so unabhängiger ist das Ergebnis davon. Es ist wichtig, die Flanken der Basisfunktionen bis weit in den klassisch verbotenen Bereich hinein zu berücksichtigen.

Besonders gut lassen sich mit diesem Verfahren Differentialgleichungen der folgenden Art lösen:

$$y'' - 2xy' + 2\lambda y = 0 \quad (\text{Hermite}) \quad (3.67)$$

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + \lambda(\lambda + 1)y = 0 \quad (\text{Legendre}) \quad (3.68)$$

$$xy'' + (1 - x)y' + \lambda y = 0 \quad (\text{Laguerre}) \quad (3.69)$$

wobei λ dem Parameter E entspricht. Nur für bestimmte λ haben nämlich diese Differentialgleichungen Polynome als Lösungen. Polynome lassen sich aber als vollständigen Basissatz darstellen: Für bestimmte λ verschwinden die Residuen; es wird $F = 0$ und $Q = 0$.

3.3.3. Nichthermitesches Eigenwertproblem

Wie im least-square-Verfahren (Kap. 3.3.2) werden auch hier Basisfunktionen verwandt, von denen für frei wählbare Stellen x_i

$$\varphi_{ij} := \varphi_j(x_i) \quad \text{und} \quad H_{ij} := H\varphi_j(x_i)$$

(vgl. Gl. (3.59) und (3.60)) ausgewertet werden. Allerdings gibt es hier so viele Punkte x_i ($i = 1, \dots, m$) wie es Basisfunktionen φ_j ($j = 1, \dots, n$) gibt: $m = n$. Dann läßt sich das folgende nichthermitesche Eigenwertproblem formulieren:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \cdot & \cdot & H_{1n} \\ \cdots & \cdot & \cdot & \cdots \\ \cdots & \cdot & \cdot & \cdots \\ H_{n1} & \cdot & \cdot & H_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi_{11} & \cdot & \cdot & \varphi_{1n} \\ \cdots & \cdot & \cdot & \cdots \\ \cdots & \cdot & \cdot & \cdots \\ \varphi_{n1} & \cdot & \cdot & \varphi_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{pmatrix} \quad (3.70)$$

Wegen der Nichthermitizität sind im allgemeinen neben reellen auch

paarweise konjugiert - komplexe Eigenwerte zu erwarten. Es stellte sich allerdings heraus, daß bei einem gut gewählten Basissatz fast alle Eigenwerte reell sind. Die konjugiert - komplexen treten nur bei den höheren (physikalisch nicht mehr interessanten) Zuständen auf. So kann die Zahl und die Lage der konjugiert - komplexen Eigenwerte als Kriterium für die Güte des Basissatzes herangezogen werden.

n	Zeit	$E_1 - E_0$	integralfreie	Berechnung					
60	1.50	1304.597	1670.331	1715.387	2105.935	2129.790	2540.048	2563.284	2970.564
72	2.08	1305.297	1672.004	1715.270	2105.757	2128.171	2538.864	2560.079	2969.122
84	3.76	1305.340	1672.002	1715.228	2105.742	2123.215	2539.622	2545.103	2971.293
96	5.49	1305.363	1672.001	1715.525	2105.710	2122.497	2529.783	2539.637	2973.431
112	8.29	1305.309	1671.875	1715.386	2105.291	2122.218	2529.331	2538.866	2972.706
128	11.98	1305.363	1672.189	1715.400	2105.508	2122.066	2528.872	2538.801	2971.632

Tab. (3.19) Ergebnisse des Verfahrens (3.3.3) zum selben Problem wie in Tab. (3.17). Die Rechenzeit ist in Sekunden angegeben.

Tab. (3.19) zeigt (genau wie Tab. 3.17) die acht tiefsten Eigenwerte zum zweidimensionalen $H_2O_2^+$ - Potential (Gl. 3.57) in Abhängigkeit von der Größe des Basisfunktionensatzes. Als Basisfunktionen wurden Produkte von Funktionen nach Gl. (3.36a) gewählt. Aus Gründen der numerischen Stabilität sind die Testpunkte für dieses zweidimensionale Problem in einem Rechteckgitter angeordnet. Durch Vergleich mit Tab. (3.17) sieht man, daß die Ergebnisse der beiden Integrationsverfahren um mindestens zwei Stellen genauer sind. Die doppelt so hohe Rechenzeit ist durch das aufwendigere Diagonalisierungsverfahren für unsymmetrische Matrizen bedingt.

4. Protonenpolarisierbarkeit, Dipolmoment und Übergänge einer $AH \cdots B \rightleftharpoons A^- \cdots H^+ B$ Brücke bei Dipolwechselwirkung

4.1. Einleitung

In früheren Arbeiten (Lit. 2,3,5) wurde bereits gezeigt, daß die Protonenpolarisierbarkeit der struktursymmetrischen Bindung $B^+ H \cdots B \rightleftharpoons B \cdots H^+ B$ von $H_5O_2^+$ etwa zwei Größenordnungen größer ist als die gewöhnlichen Polarisierbarkeiten, die bei der Störung von Elektronensystemen auftauchen. Dies gilt auch für andere struktursymmetrische Wasserstoffbrücken (Lit.42). Solche Wasserstoffbrücken verursachen Kontinua in den Infrarotspektren (Lit.43). Die IR-Kontinua haben ihren Grund in der großen Polarisierbarkeit von solchen Brücken, die stark mit der Umgebung wechselwirken (Lit.5,43).

Auch in Festkörpern stellte man Kontinua fest, falls die Feldrichtung mit den Brückenrichtungen zusammenfiel (Lit. 8,48). Als Ursache sind hier Protonendispersionskräfte zu vermuten.

In der Zwischenzeit wurden hunderte von Systemen untersucht, die sowohl inter- als auch intramolekulare heterokonjugierte Brücken $AH \cdots B \rightleftharpoons A^- \cdots H^+ B$ enthalten (Lit.10 - 12, weitere Literaturstellen sind dort angegeben). Dieser Wasserstoffbrückentyp ist für die Protontransferprozesse in elektrochemischen (Lit.10) und biologischen Systemen von großer Bedeutung (Lit.11).

Aus den beobachteten IR-Kontinua wurde geschlossen, daß nicht nur homokonjugierte $B^+ H \cdots B \rightleftharpoons B \cdots H^+ B$ Brücken, sondern auch heterokonjugierte Brücken eine große Protonenpolarisierbarkeit zeigen, wenn die Protonenpotentiale nicht zu asymmetrisch sind. Allerdings wurde bisher noch keine Rechnung für solche $AH \cdots B \rightleftharpoons A^- \cdots H^+ B$ Brücken durchgeführt, die solche Schlußfolgerungen rechtfertigen würde.

Wie in (Lit.44 und 10) diskutiert, sind die Gleichgewichte gewöhnlich vollständig nach links verschoben, wenn sie ohne Umgebung untersucht werden. Diese Tatsache wird belegt durch IR- und NMR-Messungen in der Gasphase (Lit.49-51) als auch durch SCF-Berechnungen (Lit.13,52,53). In (Lit.13) wird für ein $HCl - NH_3$ -System lediglich eine Ein-Minimum-Potentialfläche $E(H\bar{Cl}, \bar{Cl}N)$ errechnet, in welcher das Minimum am Cl liegt. Nur bei Paaren aus sehr starken Säuren wie HBr und starken Basen wie Methylamin sind

die Protonentransfergleichgewichte mehr oder weniger zu der rechten Seite dieser Wasserstoffbrücken zwischen Säure und Base (in der Gasphase) verschoben. Die SCF - Rechnungen in (Lit.13) ergaben ein Doppelminimum für die Potentialfläche in diesem System.

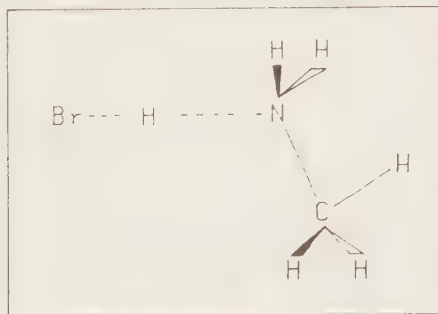
Im Gegensatz dazu verursachen auch Wasserstoffbrücken zwischen viel weniger starken Säuren und Basen Kontinua. Die Tatsache, daß in solchen Brücken in Lösung Doppelminima vorliegen, deckt sich mit den folgenden Ergebnissen.

Eine vollständige Einbeziehung der Umgebungseinflüsse in eine ab initio SCF - Rechnung ist nicht möglich. Deshalb wurden die Protonenpolarisierbarkeit und die spektroskopischen Daten in Abhängigkeit von einem äußeren elektrischen Feld (Dipolwechselwirkungsterm als zusätzliche Energie zur Potentialfläche: $\Delta E = \mu \cdot F$; Gl. 4.1) für das Wasserstoffbrückensystem $\text{BrH} \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{Br}^- \cdots \text{H}^+ \text{NH}_2\text{CH}_3$ ermittelt.

4.2. Berechnungsmethode

4.2.1. SCF - Rechnungen

Die SCF - Rechnungen wurden mit einer modifizierten HONDO - Version durchgeführt (Lit.54 - 57). Der Basissatz ist in (Lit.13) angegeben. Basisfunktionen sind dabei Produkte aus Polynomen (r^n), Exponentialfunktionen ($\exp(-a \cdot r)$) und Kugelflächenfunktionen (STO - Orbitale), mit denen man p - und d - Orbitale besser darstellen kann als mit einer Linearkombination aus Gaußfunktionen. Die Geometrie dieses Bromwasserstoff - Methylamin - Systems wurde so gewählt, daß Br, N und C in einer Ebene liegen:



199 Rechnungen lieferten je 199 Punkte für die Potentialfläche (Abb. 4.2c) und die beiden Dipolmomentflächen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Anhang 8.5 dargestellt. Die Dipolmomentfläche für Dipolmomente in Richtung der Wasserstoffbrückenbindung ist in Abb. (4.3a) gezeigt. Die Dipolmomente senkrecht zur Brückenrichtung (in der Molekülebene) sind in Abb. (4.3b) zu sehen. Diese sind etwa 30 mal kleiner als die in Brückenrichtung und wurden deshalb in der folgenden Rechnung vernachlässigt. Die Dipolmomente senkrecht zur Ebene sind per definitionem null.

4.2.2. Kernbewegungen

Ausgehend von diesen SCF - Punkten wurden Energiefläche und Dipolmomentfläche mit analytischen Funktionen abschnittsweise approximiert. Abschnittsweise deshalb, weil die Energiefläche nicht durch einen einzigen analytischen Ausdruck darstellbar ist. Insbesondere der Morseast, der bei großen Brückenabständen auftritt, verhindert die Darstellbarkeit durch ein einziges Polynom. Deshalb wurden die Potentialfläche und die Dipolmomentfläche in rechteckige Sektoren unterteilt (Abb. 4.1). Für jeden Sektor (k,l) wurde eine bikubische Spline - Funktion bestimmt. Diese Spline - Funktionen können durch (Gl. 3.27) dargestellt werden, wobei x und y Jakobi - Koordinaten sind

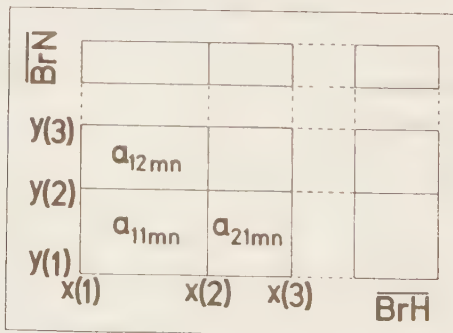


Abb. (4.1) Die Potential - und Dipolmomentflächen werden in rechteckige Integrationsflächen (k,l) unterteilt und über jedem Rechteck mit bikubischen Polynomen (Spline - Funktionen) approximiert

(anstelle der Differenzkoordinaten $\overline{\text{BrH}}$ und $\overline{\text{BrN}}$ für die Kernabstände). Die Verwendung von Jakobi - Koordinaten hat folgenden Grund: In der Rechnung besteht das gesamte System aus drei Massenzentren: dem Bromkern (m_{Br}), dem Brückenproton (m_{H}) und der Gruppe NH_2CH_3 (m_{N}). Das Abseparieren der Schwerpunktbewegung führt dann auf Jakobi - Koordinaten in zwei Dimensionen (Lit.58). Zu lösen ist also die zweidimensionale Schrödingergleichung

$$\left\{ -\frac{1}{2m_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2m_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(x, y) - \mu_z(x, y) \cdot F_z \right\} \Psi(x, y) = E\Psi(x, y) \quad (4.1)$$

$$\text{mit } x = R_{\text{H}} - R_{\text{Br}} \quad y = R_{\text{N}} - \frac{m_{\text{Br}}R_{\text{Br}} + m_{\text{H}}R_{\text{H}}}{m_{\text{Br}} + m_{\text{H}}}$$

$$m_x = \left(\frac{1}{m_{\text{Br}}} + \frac{1}{m_{\text{H}}} \right)^{-1} \approx 0.988 \quad m_y = \left(\frac{1}{m_{\text{Br}} + m_{\text{H}}} + \frac{1}{m_{\text{N}}} \right)^{-1} \approx 22.42$$

$$m_{\text{Br}} = 80, \quad m_{\text{H}} = 1, \quad m_{\text{N}} \equiv m_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 31$$

für verschiedene Felder F_x .

Die Jakobi - Koordinate y fällt wegen des großen Massenunterschiedes von Brom und Wasserstoff in guter Näherung mit der Relativkoordinate $\overline{\text{BrN}}$ (= Brückenabstand) zusammen.

Der Unterschied zwischen Rechnungen mit verschiedenen Feldern besteht lediglich darin, daß sich die Koeffizienten der kubischen Spline - Funktionen für die mit dem Dipolwechselwirkungsterm gewichtete Potentialfläche ändern. Die einmal berechneten eindimensionalen Integrale können für alle Felder verwandt werden.

Bei der Wahl der äußeren Grenzen für diese Rechtecke muß man darauf achten, daß alle Basisfunktionen an diesen Grenzen hinreichend weit abgeklungen sind. Im anderen Fall würde die Integration nicht über die ganze Wellenfunktion ausgeführt werden; das Ergebnis wäre verfälscht. Das kann so aussehen, daß der Grundzustand weiter absinkt und damit einen besseren Basissatz vortäuscht. Das Ritzsche Variationsprinzip ist aber bei unvollständiger Integration gar nicht anwendbar. Die Eigenfunktionen werden als eine Linearkombination von Basisfunktionen dargestellt und die Schrödingergleichung als Matrizen - Eigenwertproblem gelöst (Gl.3.29 - 32). Die Basisfunktionen sind Produkte

aus eindimensionalen Oszillatorfunktionen (Gl. 3.28 für zwei Dimensionen). Die Integration der Matrixelemente geschah analytisch (Gl. 3.36 - 3.48). Wie in Kap. (3.2) genauer ausgeführt, sind die charakteristischen Merkmale dieses Vorgehens:

- Jede Basisfunktion ist einzeln verschiebbar
- Jede Basisfunktion ist einzeln stauchbar
- Es werden nur eindimensionale Integrale berechnet, aus denen die mehrdimensionalen zusammengesetzt werden
- Potential - und Dipolmomentfläche werden abschnittsweise analytisch approximiert, was die abschnittsweise Berechnung der Integrale nach sich zieht

4.2.3. Spektroskopische Daten

Es wird angenommen, daß die IR - Übergänge im Vergleich zu den elektrischen Feldern der Umgebung schnell sind und deshalb der Ansatz mit der zeitunabhängigen Schrödingergleichung gerechtfertigt ist.

Die mittleren Dipolmomente in Brückenrichtung bei der Temperatur T sind

$$\mu(T) = \sum_n \mu_{x,nn} \frac{\exp(-\frac{E_n}{kT})}{\sum_i \exp(-\frac{E_i}{kT})} \quad (4.2)$$

wobei

$$\mu_{x,nn} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n(x, y) \mu_x(x, y) \Psi_n(x, y) dx dy \quad (4.3)$$

Die Dipolfläche $\mu_x(x, y)$ ist dabei der Dipoloperator. Die temperaturabhängigen Polarisierbarkeiten wurden durch Differentiation von $\mu(T)$ nach dem elektrischen Feld F erhalten.

Schließlich wurden die relativen Übergangsmomente A_{mn}

$$A_{mn} = (E_n - E_m) |\mu_{x,mn}|^2 ; \quad \hbar = 1 \quad (4.4)$$

aus den Energieniveaus E_m und E_n und

$$\mu_{x,mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_m(x, y) \mu_x(x, y) \Psi_n(x, y) dx dy \quad (4.5)$$

berechnet. Die relativen Absorptionsintensitäten I_{mn} sind

$$I_{mn}(T) = A_{mn} \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (4.6)$$

4.2.4. Zur Klassifizierung der Energieniveaus

Im Falle eines additiv aus eindimensionalen Teilen zusammengesetzten Potentials

$$V(x, y) = V_1(x) + V_2(y) \quad (4.7)$$

sind die Wellenfunktionen Produkte aus eindimensionalen Wellenfunktionen:

$$\Psi_i(x, y) = \Psi_{ix}^x(x) \cdot \Psi_{iy}^y(y) \quad (4.8)$$

In diesem Fall existieren zum i -ten Zustand (Hauptquantenzahl i) auch die Quantenzahlen i_x und i_y der eindimensionalen Wellenfunktionen. In dem Fall, daß zum Potential $V(x, y)$ noch ein nicht separierbarer Anteil $\Delta V(x, y)$ hinzukommt, läßt sich $\Psi_i(x, y)$ nur als Linearkombination von Produkten der eindimensionalen Wellenfunktionen beschreiben:

$$\Psi_i(x, y) = \sum_{j=1}^n c_j \cdot \Psi_{ix(j)}^x(x) \cdot \Psi_{iy(j)}^y(y) \quad (4.9)$$

Ist die Störung $\Delta V(x, y)$ klein, so dominiert im allgemeinen ein einzelner Entwicklungskoeffizient c_k . Den dazugehörigen i -ten Zustand kann man dann näherungsweise durch die Quantenzahlen $i_x(k)$ und $i_y(k)$ klassifizieren. Bei den in diesem und im nächsten Kapitel berechneten Potentialen gilt diese Näherung nicht. Eine Klassifizierung nach eindimensionalen Schwingungen ist nicht möglich. Dies zeigt sich auch daran, daß wegen der relativ komplexen Potentialstruktur für dieses System drei, für die Ameisensäure - Wasser - Formiat - Systeme im nächsten Kapitel bis zu sieben Zentren für die Basisfunktionen gewählt wurden.

4.3. Ergebnisse und Diskussion

4.3.1. Potentialflächen und Dipolmomentflächen

Die elektronische Gesamtenergie des Systems als Funktion des $\overline{\text{BrH}}$ - und $\overline{\text{BrN}}$ - Abstandes, die aus den SCF - Rechnungen erhalten wurde,

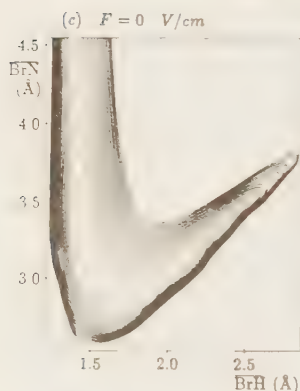
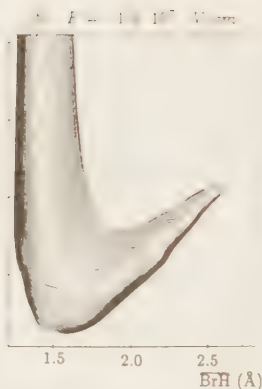
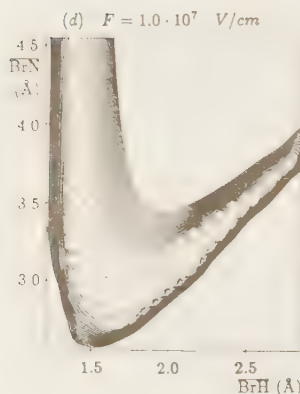


Abb. (4.2)

Potentialflächen als Funktion der beiden Schwingungsmoden $\overline{\text{BrH}}$ und $\overline{\text{BrN}}$. (4.2c) zeigt die Potentialfläche, wie sie sich als Ergebnis aus den SCF - Rechnungen ergibt. Bei den anderen Flächen ist ein zusätzlicher Dipolterm $-\mu_x(\overline{\text{BrN}}, \overline{\text{BrH}}) \cdot F$ addiert, wobei $\mu_x(\overline{\text{BrN}}, \overline{\text{BrH}})$ die Dipolmomentfläche in Brückenrichtung und F die elektrische Feldstärke ist. Abstand der Höhenlinien: 300 cm^{-1} . Feldstärken: (a) $-1.4 \cdot 10^7$; (b) $-1.0 \cdot 10^7$; (c) 0; (d) $1.0 \cdot 10^7$; (e) $1.4 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$. Im tieferen Minimum bei $F=0$ ist die Energie E null gesetzt (vgl. Tab. 4.1) ----- : $-\infty < E < 1000 \text{ cm}^{-1}$, ————— : $E > 1000 \text{ cm}^{-1}$



Feld F (V/cm)		Abstand (Å)		Energie E (cm ⁻¹)
		BrH	BrN	
-1.4 · 10 ⁷	links	1.42	3.40	1790
	rechts	1.88	2.99	2450
-1.0 · 10 ⁷	links	1.43	3.31	1490
	rechts	1.88	2.99	1750
0	links	1.44	3.31	720
	rechts	1.88	2.99	0
1.0 · 10 ⁷	links	1.49	3.24	-100
	rechts	1.88	2.99	-1750
1.4 · 10 ⁷	links	----	----	-----
	rechts	1.88	2.99	-2450

Tab. (4.1) Lage und Energiewert der beiden Minima für die fünf Felder aus Abb. (4.2). Die Lage des rechten Minimums ist fast feldunabhängig.

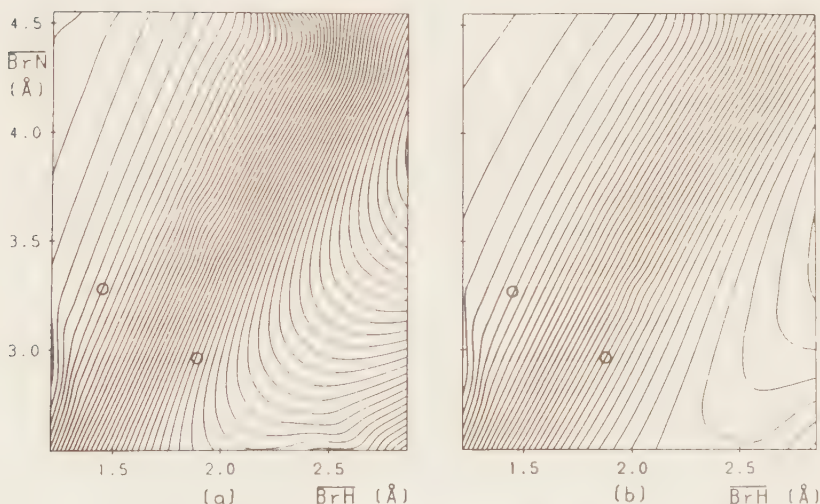


Abb. (4.3) Dipolmomentflächen über den beiden Schwingungsmoden
BrH und BrN

(4.3a) Brückenrichtung; Abstand zwischen zwei Höhenlinien: 0.25 D

(4.3b) senkrecht zur Brückenrichtung; Abstand zwischen zwei
Höhenlinien: 0.025 D

ist in Abb. (4.2c) dargestellt. In dem Bereich, in dem diese Fläche schon berechnet wurde (Lit.13), stimmt sie mit Abb. (4.2c) überein. In Tab. (4.1) sind die Koordinaten der Minima mit der dazugehörigen Potentialhöhe für dieselben fünf Felder wie in Abb. (4.2) dargestellt. Bei Feld null beträgt die Energiedifferenz zwischen den beiden Minima etwa 300 cm^{-1} , wobei das rechte Minimum tiefer liegt. Der Wall zwischen rechtem und linkem Minimum beträgt vom rechten Minimum aus 740 cm^{-1} . Bei der nun weiter berechneten Potentialfläche (große $\overline{\text{BrN}}$ – Abstände) erkennt man die Dissoziation des Komplexes, wobei das Proton am Br bleibt. Der Morseast liegt etwa 2000 cm^{-1} über dem linken Minimum. Das System hat zwei Zentren großer Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das linke Zentrum gehört zu kleineren $\overline{\text{BrH}}$ – und größeren $\overline{\text{BrN}}$ – Abständen; beim rechten ist es umgekehrt.

Die Abb. (4.2a,b,d,e) zeigen die durch die elektrische Feldeinwirkung $-\mu_x(x,y) \cdot F_x$ veränderte Potentialfläche (Feldrichtung von Br nach N).

Abb. (4.3a) zeigt die Dipolmomente in Brückenrichtung über den Differenzkoordinaten $\overline{\text{BrN}}$ und $\overline{\text{BrH}}$, Abb. (4.3b) die Dipolmomente senkrecht dazu (aber auch in der Molekülebene). Wegen der viel größeren Werte in Abb. (4.3a) ist dort der Höhenlinienabstand 10 mal größer gewählt als in Abb. (4.3b). Alle μ_x – Werte sind positiv. Sie werden größer mit größerem $\overline{\text{BrH}}$ – und $\overline{\text{BrN}}$ – Abstand. Die Energieminima sind in Abb. (4.3) durch kleine Kreise gekennzeichnet. Geht man vom linken zum rechten Minimum, d. h. vollzieht man den Protontransferprozeß nach, wächst das Dipolmoment von 4.5 auf 10.5 D an.

Bei positiven Feldern F_x wird wegen des Terms $-\mu_x(x,y) \cdot F_x$ die ganze Energiefläche abgesenkt, wobei das rechte Minimum stärker abgesenkt wird als das linke (Abb. 4.2d,e). Bei negativen Feldern gilt das Umgekehrte (Abb. 4.2a,b). In der Rechnung muß man darauf achten, daß der Morseast nicht zu stark durch den Feldterm abgesenkt wird. Dies würde der Dissoziation des Komplexes entsprechen. Bei Feldern von $-2 \cdot 10^7\text{ V/cm}$ beträgt die Absenkung allerdings nur ca. 200 cm^{-1} relativ zum linken Minimum.

Abb. (4.3a) zeigt, daß bei einer Brückenlänge von $3\text{ \AA}$ das Dipolmoment über einen weiten Bereich proportional zum $\overline{\text{BrH}}$ – Ab-

stand anwächst. Wenn der $\overline{\text{BrH}}$ -Abstand von 1.4 bis 1.9 Å anwächst, wird das Dipolmoment etwa 6.3 D größer. Würde ein Proton isoliert (ohne die Wechselwirkung) mit Elektronen um 0.5 Å verschoben werden, so würde die Dipolmomentdifferenz nur 2.5 D betragen. Der durch die SCF-Rechnung gefundene größere Wert erklärt sich folgendermaßen: Wenn sich das Proton in der Brücke $\text{BrH} \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{Br}^- \cdots \text{H}^+ \text{NH}_2\text{CH}_3$ zum Stickstoff bewegt, bewegt sich die Elektronenverteilung in die entgegengesetzte Richtung, wodurch sich das Dipolmoment stark vergrößert. Ein ähnlicher Effekt wurde bei H_5O_2^+ (Lit.5) festgestellt; allerdings ist in diesem System durch die große Elektronenwolke des Broms der Effekt stärker ausgeprägt.

4.3.2. Dipol – Erwartungswerte

Abb. (4.4) zeigt die nach (Gl. 4.2) berechneten temperaturabhängigen

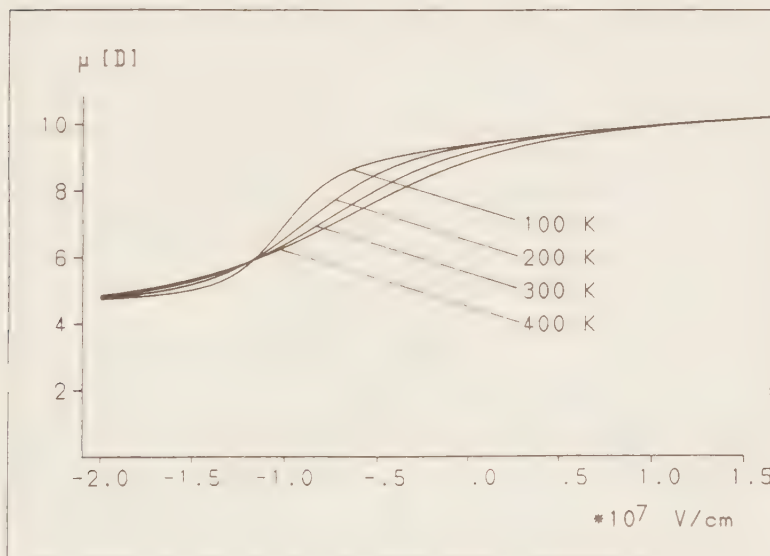


Abb. (4.4) Dipol – Erwartungswerte des Komplexes in Abhängigkeit von einem äußeren elektrischen Feld. Parameter: Temperatur

Dipolerwartungswerte in Abhängigkeit vom elektrischen Feld F . Sie wurden mit den feldabhängigen Eigenfunktionen $\Psi_n(x,y) = \Psi_n(F;x,y)$ ermittelt. Abb. (4.4) zeigt, daß im feldfreien Fall bereits ein Dipolmoment von 9.2 D vorhanden ist. Erwartungsgemäß verschieben negative Felder das Proton zum Br (abnehmendes Dipolmoment) und positive Felder verschieben das Proton zum N (zunehmendes Dipolmoment). Bei zunehmender Temperatur wird die Steigung der feldabhängigen Dipolkurven kleiner. Denselben Temperatureinfluß stellt man bei der homokonjugierten Brücke von $H_5O_2^+$ fest (Abb. 4 in Lit.3).

4.3.3. Protonenpolarisierbarkeit der Wasserstoffbrückenbindung

Abb. (4.5) zeigt die Protonenpolarisierbarkeiten des Systems als eine Funktion des elektrischen Feldes.

Ohne Feld liegt bei 300 K eine Polarisierbarkeit von etwa $40 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ vor. Bereits diese Polarisierbarkeit ist viel größer als Polarisierbarkeiten, die durch Störung von Elektronensystemen auftreten.

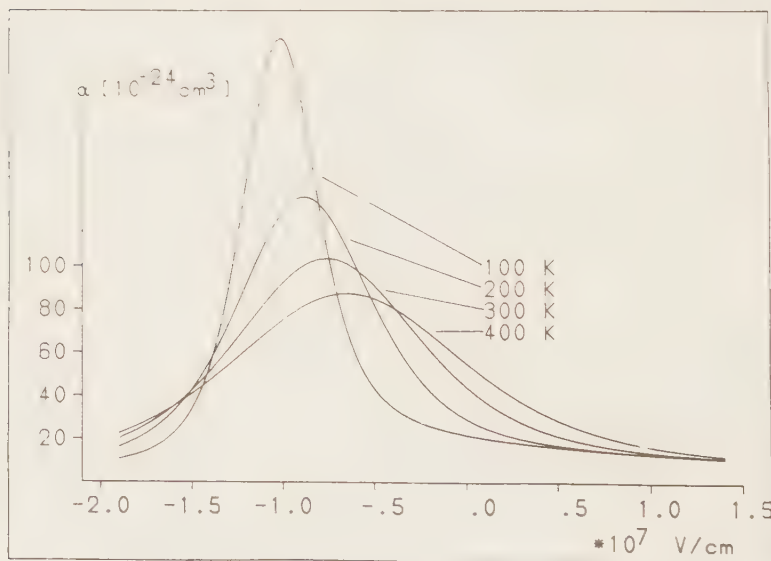


Abb. (4.5) Protonenpolarisierbarkeiten als Funktion eines äußeren elektrischen Feldes. Parameter: Temperatur

Dieser Umstand rechtfertigt die Dipolnäherung mit Verwendung der Dipolmomentfläche, die sich aus der feldfreien SCF-Rechnung ergibt. Ein möglicherweise genaueres – aber viel aufwendigeres – Verfahren wäre, schon in der SCF-Rechnung einen unterschiedlich starken Umgebungseinfluß (verschiedene elektrische Felder) zu simulieren durch Einbringen von positiven und negativen Ionen (vgl. Ansätze in dieser Richtung in Lit.4).

Mit zunehmendem elektrischen Feld wächst die Protonenpolarisierbarkeit bei 300 K bis zu $100 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ an und wird dann wieder kleiner.

Die Abb. (4.2b,c) zeigen, daß bei etwa $-0.6 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ die beiden Minima etwa gleich tief sind. Damit hängt zusammen, daß in diesem Feldstärkebereich die Protonenpolarisierbarkeit am größten ist (Abb. 4.5). Diesen Zusammenhang erkennt man auch in Abb. (1.1). Die Temperaturabhängigkeit der Protonenpolarisierbarkeit erklärt sich aus dem Einfluß der unterschiedlich stark gewichteten höheren Zustände (vgl. Gl. 4.2). Das Maximum der Protonenpolarisierbarkeit liegt zwischen $-1 \cdot 10^7$ bis $-0.6 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ für $T = 100 \dots 300 \text{ K}$.

Wenn die Potentialminima etwa gleich tief sind, ist die Protonenpolarisierbarkeit dieser heterokonjugierten Brücke etwa zwei Größenordnungen größer als bei Polarisierbarkeiten, die durch die Störung der Elektronenverteilung bedingt sind. Protonenpolarisierbarkeiten von vergleichbarer Größe kommen auch in homokonjugierten Brücken vor. So ist es nicht erstaunlich, daß auch bei heterokonjugierten Wasserstoffbrücken IR-Kontinua vorkommen (Lit.43, 10 – 12).

4.3.4. Feldabhängigkeit der Energieniveaus

Abb. (4.6) zeigt die Energieniveaus als eine Funktion des elektrischen Feldes F . Das unterste Niveau ist für jedes Feld null gesetzt. Abb. (4.7) zeigt die Linienspektren mit temperaturabhängigen Absorptionsintensitäten (unterschiedlich lange waagerechte Striche für verschiedene Temperaturen).

Ab -10^7 V/cm wird der Abstand zu den höheren Niveaus sukzessive größer: Die unteren Niveaus werden der Reihe nach feldunabhängig. Charakteristisch ist auch der Umstand, daß sich die Niveaus für bestimmte Felder sehr nahe kommen (vgl. Abb. 5 in Lit.3).

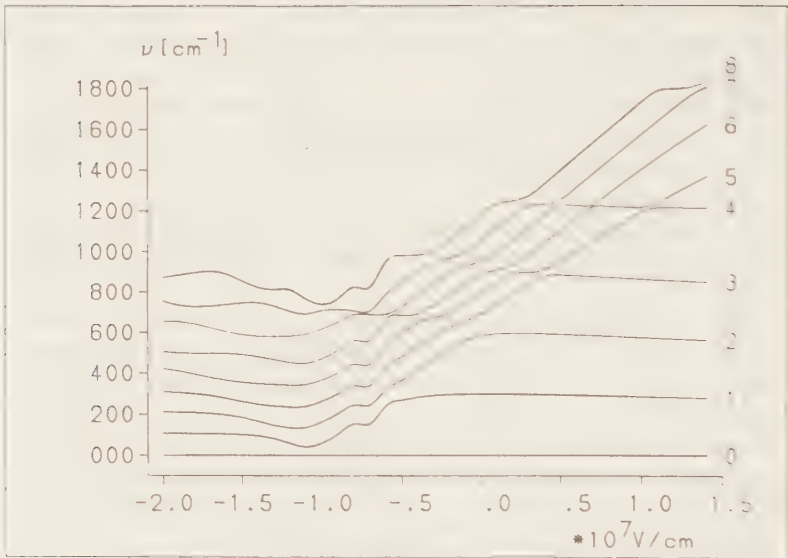


Abb. (4.6) Energieniveaus in Abhängigkeit von einem äußeren elektrischen Feld

Abb. (4.7) zeigt, daß im Feldbereich $-1.4 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ bis $0.6 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ eine beträchtliche Zahl mehr oder weniger intensiver Linien vorkommt. Die Frequenz der Übergänge hängt stark von der elektrischen Feldstärke ab. Daß Übergänge bei verschiedenen Feldern ihre Intensität stark ändern, ist für Fermi-Resonanzen (Abb. 4.6) charakteristisch.

Geht man von negativen zu positiven Feldstärken, so verschieben sich die Übergänge zu größeren Wellenzahlen. Bei Feldern größer als $0.6 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ kommen im wesentlichen nur Übergänge im Bereich $1350 \dots 1600 \text{ cm}^{-1}$ vor.

Diese für positive und negative elektrische Felder ganz unterschiedlichen Spektren hängen mit der feldabhängigen Potentialfläche zusammen (Abb. 4.2). Bei stärker positivem Feld verschwindet der Doppelminimumcharakter. Die im rechten Teil von Abb. (4.6) auftretenden größeren und regelmäßigeren Abstände sind charakteristisch für ein

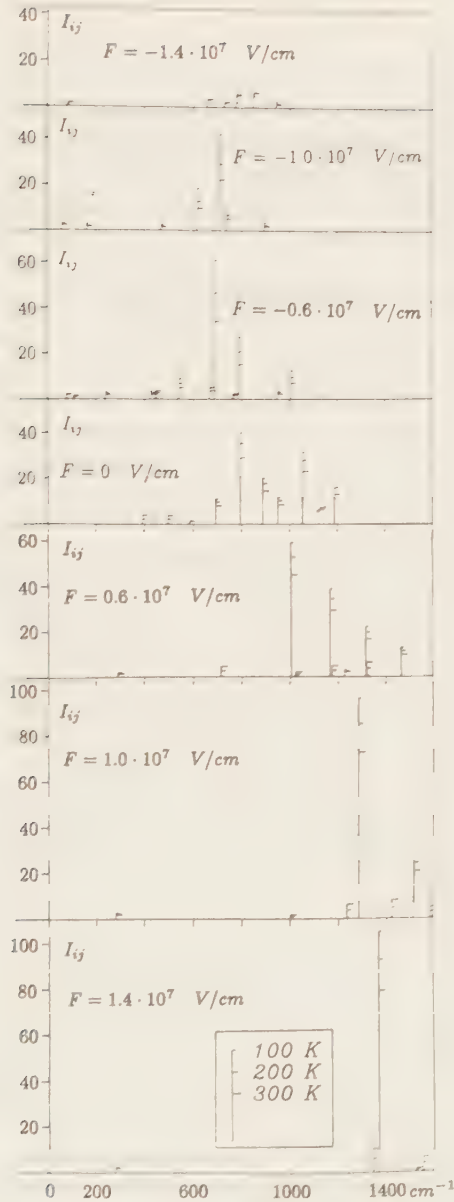


Abb. (4.7) Relative Absorptionsintensitäten von Übergängen im Wellenzahlenbereich $0 \dots 1600 \text{ cm}^{-1}$ für verschiedene elektrische Felder

Einfachminimum. Dieses Einfachminimum wird mit zunehmender Feldstärke tiefer; gleichzeitig wird die Anzahl der nahezu äquidistanten Linien größer: das Einfachminimum kann mehr Zustände aufnehmen.

Der Zustand kleiner Intensität bei 300 cm^{-1} ist wahrscheinlich eine Brückenschwingung: Die großen Massen von NH_2CH_3 und Br bedingen kleine Wellenzahlen.

4.3.5. Vergleich mit homokonjugierten Brücken

Wie bei den homokonjugierten Brücken sind die Polarisierbarkeiten bei einem Doppelminimumpotential mit etwa gleich tiefen Minima am größten. Gemeinsam ist auch, daß die Energieniveaus und die Übergänge bei Berücksichtigung der Dipolwechselwirkung stark verschoben werden. Im Experiment treten die verschiedenen Felder alle gleichzeitig auf: es entsteht ein Absorptionskontinuum. Abb. (4.7) zeigt, daß dieses Kontinuum für das untersuchte System im Bereich $600\ldots 1600\text{ cm}^{-1}$ liegt. Solche Kontinua sind charakteristisch für kurze Wasserstoffbrücken mit Doppelminimum und niedrigem Wall (Lit.43).

Wie man vom Experiment her weiß (Lit.43,44), sind die verschiedenen elektrischen Felder, die an einer leicht polarisierbaren Wasserstoffbrücke angreifen, nicht der einzige Grund für das Auftreten des Kontinuums. Zusätzlich treten dynamische Effekte wie die Kopplung von Übergängen von leicht polarisierbaren Wasserstoffbrücken mit der Umgebung auf. Dies gilt besonders für Kontinua in Festkörpern (Lit.45 - 47). In diesem Fall sind die Übergänge in den Brücken über Protonendispersionskräfte gekoppelt (Lit.8,48). Ob auch Relaxationseffekte zu berücksichtigen sind, konnte bisher experimentell nicht nachgewiesen werden.

4.3.6. Dipolwechselwirkung – Ursache der großen Polarisierbarkeit bei heterokonjugierten Brücken

Das unterschiedliche Verhalten einer heterokonjugierten Brücke im Vakuum und in einer Lösung wurde bereits hervorgehoben. Die heterokonjugierte Brücke liegt in Lösung in einer stärker polaren Struktur vor als im Vakuum. Die Wechselwirkung mit der Umgebung bewirkt die Entstehung eines Doppelminimumpotentials, was eine große Polarisierbarkeit und ein Absorptionskontinuum zur Folge hat. Aus den

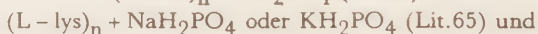
vorliegenden Ergebnissen läßt sich vermuten, daß die SCF - gerechneten Systeme $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{HBr}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (Lit.13), die im feldfreien Fall lediglich ein Einfachminimum aufweisen, bei Berücksichtigung der Umgebungseinflüsse (Dipolwechselwirkung) ebenfalls ein zweites Potentialminimum erhalten. Dem experimentellen Faktum, daß heterokonjugierte Brücken in Lösung in einer viel polareren Struktur vorliegen als im Vakuum, entspricht dann in der Rechnung die Generierung eines zweiten Minimums durch die Dipolwechselwirkung.

5. Spektroskopische Daten und Protonenpolarisierbarkeit von Wasserstoffbrückensystemen

5.1. Einleitung

Die große Leitfähigkeit über Wasserstoffbrückensysteme in Eis wurde experimentell schon vor längerer Zeit durch die Gruppe von Riehl (Lit.14,59) und von Eigen (Lit.60) untersucht. In biologischen Membranen, in Bakteriorhodopsin (Lit.61) oder in der F_0 - Einheit in Mitochondrien (Lit.62) und der SF_0 - Einheit in Chloroplasten werden Protonen transportiert. Für Bakteriorhodopsin wurde eine Kette postuliert, die aus einer Asparaginsäure und mindestens vier Tyrosinresten und einem Glutamatrest aufgebaut ist (Lit.17,63).

Experimentell wurden solche wasserstoffverbrückten Ketten mit großer Protonenpolarisierbarkeit bei folgenden Polyaminosäure - Phosphat - Systemen beobachtet:



Intramolekulare Wasserstoffbrückenketten, die durch Carbonsäure - und Phenolgruppen gebildet werden, verursachen starke IR - Kontinua, die anzeigen, daß diese Ketten eine große Protonenpolarisierbarkeit aufweisen (Lit.67,68).

Für zwei Wasserstoffbrückensysteme wurden SCF - ab - initio - Rechnungen durchgeführt. Da der Rechenaufwand mit der vierten Potenz der Zahl der Basisfunktionen ansteigt, wurde ein System (1) mit zwei Brücken (Ameisensäure - Wasser - Formiat) und ein System (2) mit drei Brücken (Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat) ausgewählt. Die Geometrie wurde für beide Systeme planar gewählt.

Aus den erhaltenen Potentialflächen wurden die spektroskopischen Daten und die Polarisierbarkeit der Systeme durch Lösung der stationären Schrödingergleichung für die Protonenbewegungen ermittelt.

5.2. Berechnungsmethode

5.2.1. SCF - Rechnungen

Die SCF - Rechnungen wurden mit einem Programm von Diercksen

und Janoschek durchgeführt. Die Basisfunktionen sind Gaußfunktionen bzw. Linearkombinationen aus Gaußfunktionen (für p-Orbitale werden z. B. zwei zum Kern symmetrisch verschobene Gaußfunktionen verwandt). Die Basisfunktionen, die in beiden Systemen korrespondieren, wurden gleich gewählt. So ist ein Vergleich beider Systeme am ehesten gewährleistet.

Für System (1) wurden 43 Punkte gerechnet, für System (2) 180 Punkte. Die erhaltenen Energie- und Dipolmomentwerte sowie die Kernkoordinaten und die Basisfunktionen sind in Anhang (8.6) zusammengestellt.

5.2.2. Protonenbewegungen

Die beiden zwei- und dreidimensionalen Systeme wurden als Matrizen-Eigenwertproblem berechnet. Alle mehrdimensionalen Integrale wurden auf eindimensionale Integrale zurückgeführt (Gl. 3.24 - 3.35a). Die Potentialflächen können nicht mit einem analytischen Ausdruck dargestellt werden. Deshalb sind sie in 100 rechteckige Sektoren (zwei Dimensionen) bzw. 1000 rechtwinklige Parallelepipede (drei Dimensionen) unterteilt. Für das Potential über jedem Rechteck wurden bikubische Splinefunktionen ermittelt; das Potential zu jedem Parallelepiped wurde durch eine Summe aus zehn quadratischen Funktionen dargestellt. Die Aufteilung in Sektoren erfordert eine abschnittsweise Integration. Diese Integration wurde für das zweidimensionale System (1) analytisch mit Oszillatorfunktionen als Basisfunktionen durchgeführt. Beim dreidimensionalen System (2) wurde numerisch integriert (Kap. 3.2.4). Dabei wurden die Basisfunktionen mit der Funktion aus (Gl. 3.52) gewichtet (der Grund dafür ist in Kap. 3.2.4 geschildert). Die zweite Ableitung der Basisfunktionen zur Berechnung der Integrale der kinetischen Energie wurde mit einer 11-Punkte-Formel ermittelt (Gl. 3.53).

Die zwei- bzw. dreidimensionale Schrödingergleichung lautet:

$$\left[-\frac{1}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{1}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} \left(-\frac{1}{2m_3} \frac{\partial^2}{\partial R_3^2} \right) + V(\underline{R}) - \underline{\mu}(\underline{R}) \cdot \underline{F} \right] \Psi(\underline{R}) = E \Psi(\underline{R})$$

mit $\underline{R} = (R_1, R_2)$ für den zweidimensionalen und $\underline{R} = (R_1, R_2, R_3)$ für den dreidimensionalen Fall. Im Gegensatz zu Kap. 4 können hier keine

Jakobikoordinaten eingeführt werden, die die Dimension der Schrödingergleichung um eins vermindern würden. Das liegt daran, daß die Schwingungsmoden hier zwei bzw. drei Proton - Valenzschwingungen sind, aber keine Brückenschwingung vorkommt. Die Carboxylgruppen und die Wassermoleküle hatten bei allen SCF - Rechnungen die gleichen Koordinaten. Deshalb erscheinen sie auch in der Schrödingergleichung für die Protonenbewegung als fest oder physikalisch gesehen als unendlich schwer gegenüber den Brückenprotonen.

Die "effektive" Potentialfläche $V(\underline{R}) - \mu(\underline{R}) \cdot F$ besteht aus zwei Teilen: der SCF - Potentialfläche und der addierten Fläche $-\mu(\underline{R}) \cdot F$, wobei $\mu(\underline{R})$ die Dipolmomentfläche ist (ebenfalls ein Ergebnis der SCF - Rechnung). F ist das elektrische Feld, das den Umgebungseinfluß simulieren soll. Die Dipolmomente in x - Richtung (horizontale Richtung bei den Strukturformeln in Abb. (5.2)) sind - insbesondere im zweidimensionalen Fall - viel größer als die dazu senkrechten Dipolmomente. Deshalb wurden nur die Dipolmomente in x - Richtung mit in die Rechnung einbezogen.

In Testrechnungen ergaben sich die besten Ergebnisse, wenn die Zentren der meisten Basisfunktionen in den Brückenmitten waren. Der kleinere Teil der Basisfunktionen wurde in die Minima gelegt. So ergeben sich beim zweidimensionalen System (1) fünf Zentren, beim dreidimensionalen (2) sieben Zentren.

Die Dipol - Erwartungswerte, Polarisierbarkeiten und relativen Absorptionsintensitäten errechnen sich wie in Kap. 4 (Gl. 4.2 - 6).

5.2.3. Genauigkeit der Eigenwerte bei verschiedenen Basisfunktionssätzen

5.2.3.1. System (1)

Tab. (5.1) zeigt die Konvergenz der zehn tiefsten Energieniveaus für Feld $F=0$ und jeweils sechs Basissätze mit 75, 77, 98, 125, 120 und wieder 125 Basisfunktionen. Fünf dieser sechs Basisfunktionen sind in den beiden Zentren der Wasserstoffbrücken und den drei Minima lokalisiert. Z. B. wurden beim 2. - 4. Basissatz in jeden der beiden Brückenmittelpunkte 25 Basisfunktionen gelegt (5 in R_1 - Richtung und 5 in R_2 - Richtung), ferner in den drei Minima jeweils 3.3, 4.4 und

	N	1. Block $E_0 \dots E_4$, 2. Block $E_5 \dots E_9$					
$3 \cdot (5 \cdot 5) = 75$	75	2179.5	2830.1	2961.2	3936.3	4328.6	
$2 \cdot (5 \cdot 5) + 3 \cdot (3 \cdot 3) = 77$	77	2176.4	2829.6	2960.1	3933.2	4317.0	
$2 \cdot (5 \cdot 5) + 3 \cdot (4 \cdot 4) = 98$	98	2176.2	2829.5	2960.0	3932.7	4316.5	
$2 \cdot (5 \cdot 5) + 3 \cdot (5 \cdot 5) = 125$	125	2176.1	2829.5	2960.0	3932.6	4316.2	
$2 \cdot (6 \cdot 6) + 3 \cdot (4 \cdot 4) = 120$	120	2176.1	2829.0	2959.5	3932.3	4316.0	
$2 \cdot (7 \cdot 7) + 3 \cdot (3 \cdot 3) = 125$	125	2176.1	2829.0	2959.5	3932.3	4315.9	
$3 \cdot (5 \cdot 5) = 75$	75	5105.8	5477.7	6207.4	6418.4	6806.5	
$2 \cdot (5 \cdot 5) + 3 \cdot (3 \cdot 3) = 77$	77	5097.6	5469.8	6194.4	6408.3	6785.6	
$2 \cdot (5 \cdot 5) + 3 \cdot (4 \cdot 4) = 98$	98	5097.1	5469.4	6193.0	6408.1	6785.2	
$2 \cdot (5 \cdot 5) + 3 \cdot (5 \cdot 5) = 125$	125	5096.3	5469.0	6192.2	6407.9	6784.9	
$2 \cdot (6 \cdot 6) + 3 \cdot (4 \cdot 4) = 120$	120	5095.1	5468.6	6188.6	6403.7	6782.2	
$2 \cdot (7 \cdot 7) + 3 \cdot (3 \cdot 3) = 125$	125	5095.0	5468.6	6188.1	6402.9	6781.4	

Tab. (5.1) Die zehn tiefsten Eigenwerte von System (1) für sechs verschiedene Basissätze mit N Funktionen.

Erster Block: $E_0 \dots E_4$, zweiter Block: $E_5 \dots E_9$.

Die Struktur der Basissätze ist angedeutet; z. B. enthält der Basissatz mit $N = 98$ Basisfunktionen 5·5 Funktionen in jedem der beiden Brücken – mittelpunkte und 4·4 Funktionen in jedem der drei Minima

5·5 Funktionen. Die Stauchungsparameter für diese Funktionen sind in den Brückenmittelpunkten: $\omega_1 = 1400 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_2 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ bzw. umgekehrt $\omega_1 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_2 = 1400 \text{ cm}^{-1}$; in den Minima: $\omega_1 = \omega_2 = 3000 \text{ cm}^{-1}$. Tab. (5.1) zeigt, daß die Genauigkeit besser ist als 1 cm^{-1} .

Tab. (5.2) zeigt daselbe für verschiedene elektrische Felder und jeweils drei Basissätze mit 77, 98 und 125 Basisfunktionen. Auch hier ist die Genauigkeit besser als 1 cm^{-1} .

5.2.3.2. System (2)

Tab. (5.3) zeigt die acht tiefsten Energieniveaus für jeweils sechs verschiedene Basissätze von 108, 120, 135, 104, 162 und 216 Basisfunktionen (Feld $F = 0$). Die Reihenfolge der angegebenen Zahlen entspricht einer wachsenden Genauigkeit. Die ersten drei Basissätze haben insgesamt nur drei Zentren für die Basisfunktionen. Sie liegen in den Brückenmittelpunkten (CB). Die letzten drei Basissätze haben zusätzlich vier Zentren in den Minima (CM). Deshalb liefert der Basissatz mit 104 Funktionen genauere Ergebnisse als die drei ersten. Aus Tab. (5.3) kann

F(V/cm)	N	1. Block $E_0 \dots E_4$		2. Block $E_5 \dots E_9$		
$4 \cdot 10^6$	77	2138.1	2514.9	3272.2	3856.5	4377.7
	98	2137.9	2514.8	3272.1	3856.0	4377.2
	125	2137.8	2514.7	3272.0	3855.9	4376.9
	77	5010.3	5527.2	6016.0	6425.2	6904.0
	98	5009.8	5526.8	6015.2	6424.2	6902.2
	125	5009.1	5526.3	6014.9	6423.6	6901.9
$8 \cdot 10^6$	77	1922.4	2278.3	3501.9	3787.6	4497.8
	98	1922.2	2278.1	3501.7	3787.3	4497.3
	125	1922.2	2278.0	3501.5	3787.2	4497.0
	77	4841.1	5492.7	5820.3	6418.3	6763.8
	98	4840.5	5492.2	5819.7	6417.5	6759.7
	125	4839.9	5491.8	5819.4	6416.9	6759.1
$12 \cdot 10^6$	77	1526.0	2185.1	3346.8	3995.3	4641.3
	98	1525.8	2184.9	3346.3	3995.1	4640.9
	125	1525.8	2184.8	3346.2	3995.0	4640.5
	77	4657.9	5176.9	5826.3	6359.2	6668.5
	98	4657.3	5176.4	5825.5	6357.9	6664.9
	125	4656.7	5176.1	5825.0	6357.6	6664.1
$16 \cdot 10^6$	77	1086.2	2097.0	3093.5	4154.5	4489.4
	98	1086.0	2096.8	3093.0	4154.2	4488.8
	125	1086.0	2096.7	3092.8	4154.0	4488.1
	77	4690.1	4936.2	5803.1	6217.9	6691.9
	98	4689.7	4935.7	5802.0	6215.4	6690.0
	125	4689.4	4935.4	5801.4	6215.1	6689.3

Tab. (5.2) Die zehn tiefsten Eigenwerte bei vier verschiedenen Feldern und jeweils drei verschiedenen Basissätzen mit N Basisfunktionen. Der erste Block zu jedem elektrischen Feld bezieht sich auf $E_0 \dots E_4$, der zweite auf $E_5 \dots E_9$. Für alle elektrischen Feldstärken erkennt man eine Genauigkeit von 4...5 Stellen.

man die Zahl der verwendeten Basisfunktionen in den verschiedenen Minima ansehen. Ein Beispiel: Im Fall von 108 Basisfunktionen gibt es $4 \cdot 3 \cdot 3$ dreidimensionale Basisfunktionen, die im ersten Brückenmittelpunkt CB1 zentriert sind (4 in R_1 -Richtung, 3 in R_2 - und R_3 -Richtung). In diesem Basissatz sind keine Funktionen in den Zentren CM1,...,CM4.

Die Stauchungsparameter sind in Tab. (5.4) zusammengestellt.

Die Parameter der Wichtungsfunktion (Gl. 3.52, Abb. 3.15) wurden für alle drei Dimensionen zu $a = b = 0.09$ optimiert.

N	CB1	CB2	CB3	CM1	CM2	CM3	CM4	1. Block $E_0 \dots E_3$, 2. Block $E_4 \dots E_7$
108	4·3·3	3·4·3	3·3·4					3764.9 3805.8 4392.0 4396.4
120	10·2·2	2·10·2	2·2·10					3766.3 3805.9 4342.8 4352.4
135	5·3·3	3·5·3	3·3·5					3759.5 3801.9 4367.8 4378.3
104	6·2·2	2·6·2	2·2·6	2·2·2	2·2·2	2·2·2	2·2·2	3767.7 3806.8 4342.7 4352.2
162	5·3·3	3·5·3	3·3·5	2·2·2	2·2·2	2·2·2	2·2·2	3756.1 3797.9 4347.6 4356.5
216	5·3·3	3·5·3	3·3·5	3·3·3	3·3·3	3·3·3	3·3·3	3751.7 3793.5 4339.5 4349.2
108	4·3·3	3·4·3	3·3·4					5254.1 5373.2 5621.1 6544.8
120	10·2·2	2·10·2	2·2·10					5220.0 5325.8 5646.1 6513.2
135	5·3·3	3·5·3	3·3·5					5239.7 5355.6 5607.6 6517.8
104	6·2·2	2·6·2	2·2·6	2·2·2	2·2·2	2·2·2	2·2·2	5220.2 5325.8 5645.0 6516.2
162	5·3·3	3·5·3	3·3·5	2·2·2	2·2·2	2·2·2	2·2·2	5221.3 5328.6 5594.2 6500.0
216	5·3·3	3·5·3	3·3·5	3·3·3	3·3·3	3·3·3	3·3·3	5212.9 5315.9 5585.8 6490.4

Tab. (5.3) Die acht tiefsten Eigenwerte zu System (2) für sechs verschiedene Basissätze; Feld $F=0$. Die Basisfunktionen sind in sieben Zentren verteilt (drei Brückenmittelpunkte: CB1...CB3, vier Minima: CM1...CM4)

	CB1	CB2	CB3	CM1	CM2	CM3	CM4
ω_1	700	3000	3000	3000	3000	3000	3000
ω_2	3000	700	3000	3000	3000	3000	3000
ω_3	3000	3000	700	3000	3000	3000	3000

Tab. (5.4) Stauchungsparameter ω_1 , ω_2 und ω_3 für die drei eindimensionalen Basisfunktionen in den sieben Zentren

Tab. (5.5) zeigt die acht intensivsten Übergänge $E_i - E_j$ für die sechs Basissätze aus Tab. (5.3) mit Übergangsmomenten und Absorptionsintensitäten bei vier verschiedenen Temperaturen.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf den Basissatz mit 104 Basisfunktionen, weil die Rechenzeit mit der Zahl der Basisfunktionen stark anwächst. Die Genauigkeit liegt bei etwa 20 cm^{-1} .

j-1	N	$E_i - E_j$	A_{ij}	I_{ij}			
				100 K	200 K	300 K	400 K
0-1	108	41.0	111.454	71.66	63.09	58.01	53.57
	120	39.6	108.454	69.23	60.82	55.55	51.03
	135	42.5	117.075	75.86	66.48	60.88	56.06
	104	39.1	107.123	68.20	59.97	54.79	50.33
	162	41.8	114.323	73.82	64.66	59.08	54.30
	208	41.7	113.797	73.45	64.32	58.74	53.96
0-3	108	631.5	111.383	71.62	63.05	57.98	53.53
	120	586.1	122.660	78.29	68.79	62.83	57.71
	135	618.8	136.752	88.61	77.65	71.12	65.48
	104	584.4	123.615	78.70	69.20	63.22	58.08
	162	600.4	125.635	81.12	71.06	64.92	59.67
	208	597.4	121.833	78.63	68.86	62.89	57.77
0-5	108	1608.4	116.245	74.74	65.80	60.51	55.87
	120	1559.5	113.716	72.58	63.77	58.25	53.51
	135	1596.1	99.455	64.45	56.47	51.72	47.62
	104	1558.1	112.364	71.53	62.91	57.47	52.79
	162	1572.5	107.446	69.38	60.77	55.53	51.03
	208	1564.2	110.184	71.12	62.28	56.87	52.25
0-7	108	2779.9	72.749	46.78	41.18	37.87	34.97
	120	2746.9	63.907	40.79	35.84	32.73	30.07
	135	2758.4	76.668	49.68	43.53	39.87	36.71
	104	2748.4	64.693	41.19	36.22	33.09	30.40
	162	2743.9	75.353	48.65	42.62	38.94	35.79
	208	2738.7	73.234	47.27	41.39	37.80	34.73
1-2	108	586.2	233.827	83.44	98.60	100.02	97.00
	120	537.0	212.896	76.94	89.84	90.21	86.89
	135	565.8	239.178	84.15	100.07	101.47	98.31
	104	535.9	212.925	77.30	90.02	90.31	86.94
	162	549.7	216.619	76.70	90.72	91.62	88.53
	208	546.1	213.680	75.71	89.49	90.31	87.22
1-4	108	1448.3	245.060	87.45	103.34	104.83	101.66
	120	1414.2	247.336	89.39	104.37	104.81	100.95
	135	1437.7	243.977	85.83	102.07	103.50	100.28
	104	1413.4	246.742	89.58	104.32	104.65	100.74
	162	1423.4	255.789	90.56	107.13	108.19	104.54
	208	1419.4	255.880	90.66	107.16	108.15	104.44
2-5	108	981.2	360.219	.03	2.25	9.28	18.17
	120	983.0	411.456	.07	3.66	13.30	24.38
	135	987.8	414.192	.04	2.97	11.67	22.27
	104	983.1	411.297	.07	3.69	13.38	24.47
	162	981.0	411.885	.05	3.32	12.50	23.34
	208	976.4	413.014	.06	3.41	12.75	23.68
4-5	108	857.7	544.202	.04	3.29	13.74	27.03
	120	867.6	533.295	.07	4.43	16.47	30.53
	135	861.4	548.572	.05	3.64	14.70	28.41
	104	868.1	534.320	.08	4.48	16.61	30.72
	162	864.8	537.699	.06	4.06	15.64	29.51
	208	863.7	530.927	.06	4.09	15.65	29.41

Tab. (5.5) Die acht intensivsten Übergänge für System (2) bei Feld $F = 0$ und jeweils sechs verschiedenen Basissätzen mit N Basisfunktionen. Der Aufbau der Basisfunktions - sätze ist in Tab. (5.3) aufgegliedert. A_{ij} : Übergangs - momente; I_{ij} : Absorptionsintensitäten für vier verschie - dene Temperaturen

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1. Potentialflächen und Dipolmomentflächen

In Abb. (5.1) sind die Potentialflächen der beiden Systeme dargestellt. Jeder Punkt der Flächen entspricht einer festen Konstellation der Brückenprotonen. Die Dimension der Flächen wird durch die Zahl der wasserstoffverbrückten Protonen festgelegt. Im zweidimensionalen System (1) werden sowohl R_1 als auch R_2 vom zentralen O - Atom des

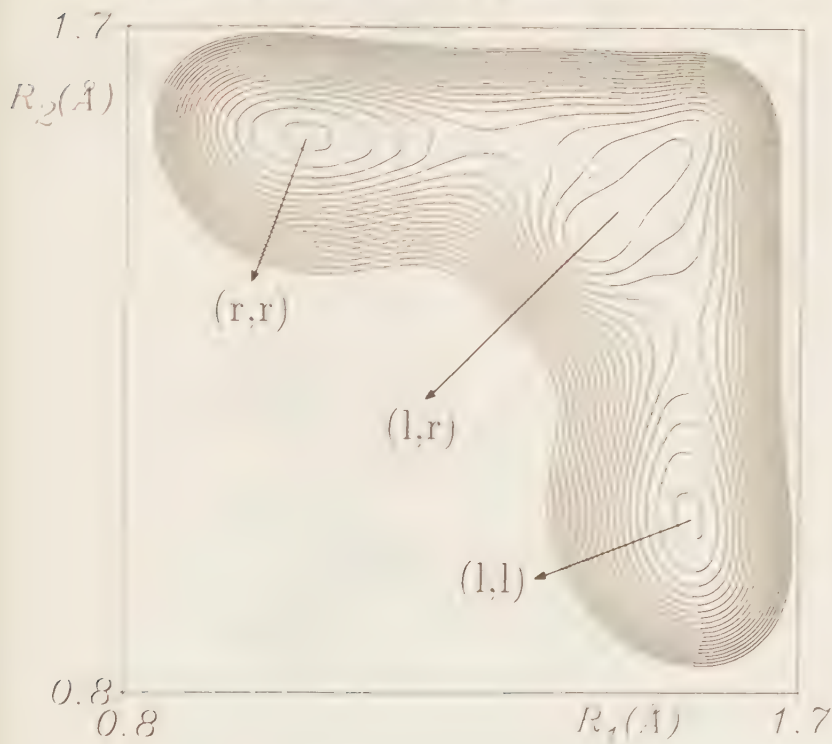


Abb. (5.1) Potentialflächen der beiden Systeme

(5.1a) System (1): Ameisensäure - Wasser - Formiat. R_1 und R_2 sind die Koordinaten der beiden Protonen, die in beiden Fällen vom zentralen O - Atom aus gemessen werden. Die Abstände zwischen den Höhenlinien betragen 300 cm^{-1} .

l: links, r: rechts

Wassers aus gemessen. Im dreidimensionalen System (2) ist der Ursprung für R_1 , R_2 und R_3 jeweils das linke zu dieser Brücke gehörige Sauerstoffatom. Abb. (5.2) ist ein eindimensionaler Schnitt durch die Potentialflächen. Er zeigt die Energie entlang des Reaktionsweges. Diese Abb. zeigen, daß in System (1) drei Minima vorliegen, in System (2) vier Minima. Die Potentialflächen von System (1) und (2) haben folgende Symmetrie:

$$E_1(R_1, R_2) = E_1(R_2, R_1)$$

$$E_2(R_1, R_2, R_3) = E_2(d - R_3, d - R_2, d - R_1)$$

wobei d der Abstand zwischen den O - Atomen einer Brücke ist.

Die Energieminima entsprechen den Protonenpositionen, wie sie in den Strukturformeln angedeutet sind. Auffallend ist, daß in Abb. (5.2b) das mittlere Minimum beträchtlich höher und breiter ist als die beiden

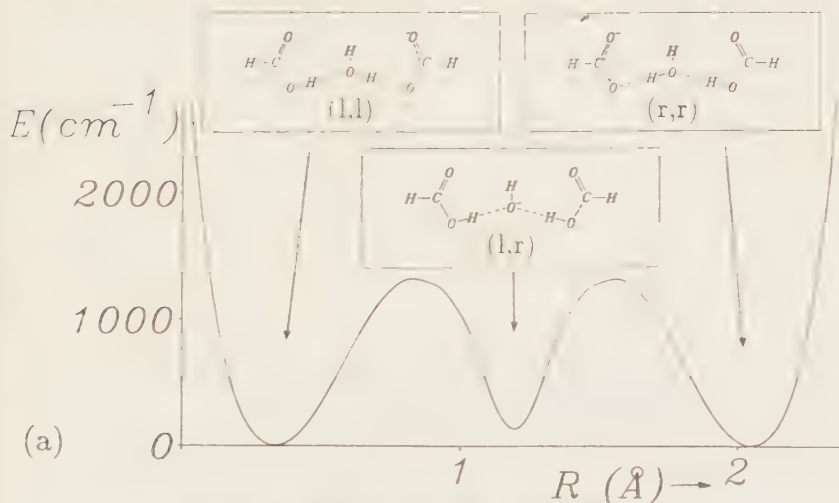
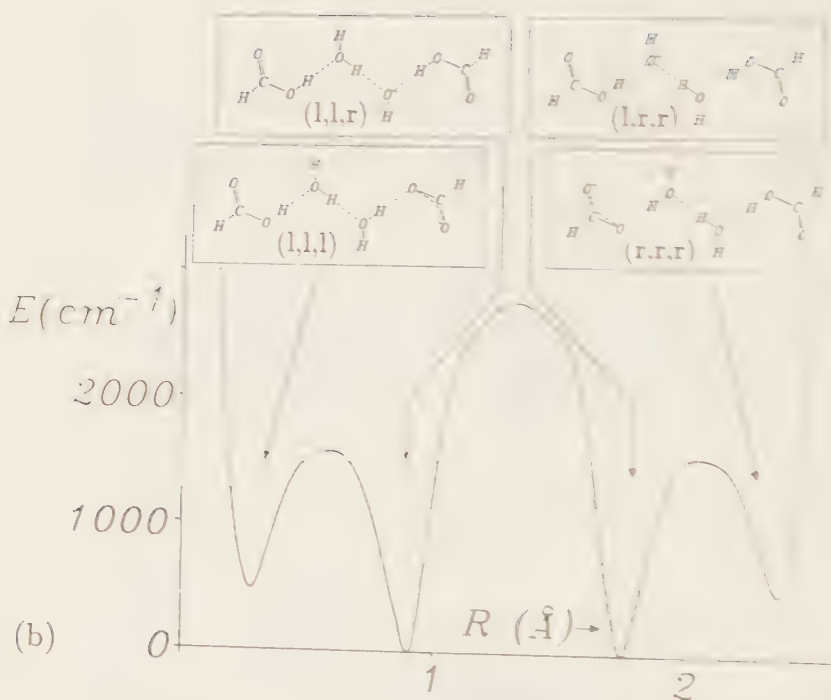


Abb. (5.2) Energie der beiden Systeme entlang des Reaktionsweges und Darstellung der Grenzstrukturen der beiden Komplexe. Die zu den Minima gehörigen Strukturformeln sind in Kernabständen und Winkeln maßstabsgerecht. Die Brückenlängen betragen 2.65 $\text{\AA}$. Koordinaten, Abstände und Winkel zu den beiden Kerngerüsten finden sich in Anhang (8.6).

(5.2a) System (1)



(5.2b) System (2)

anderen. Dies wird sich in den spektroskopischen Ergebnissen in Energieniveaupaairen mit kleinem Abstand ausdrücken.

Abb. (5.3) zeigt die Dipolmomentfläche für System (1) in x-Richtung (horizontal). Das Dipolmoment ist in der dazu senkrechten Richtung etwa 40 mal kleiner und wird deshalb vernachlässigt. Die Dipolmomentflächen von System (1) und (2) zeigen bezüglich der Feldrichtung x folgende Symmetrie:

$$\begin{aligned}\mu_1(R_1, R_2) &= -\mu_1(R_2, R_1) \text{ und} \\ \mu_2(R_1, R_2, R_3) &= -\mu_2(d - R_3, d - R_2, d - R_1).\end{aligned}$$

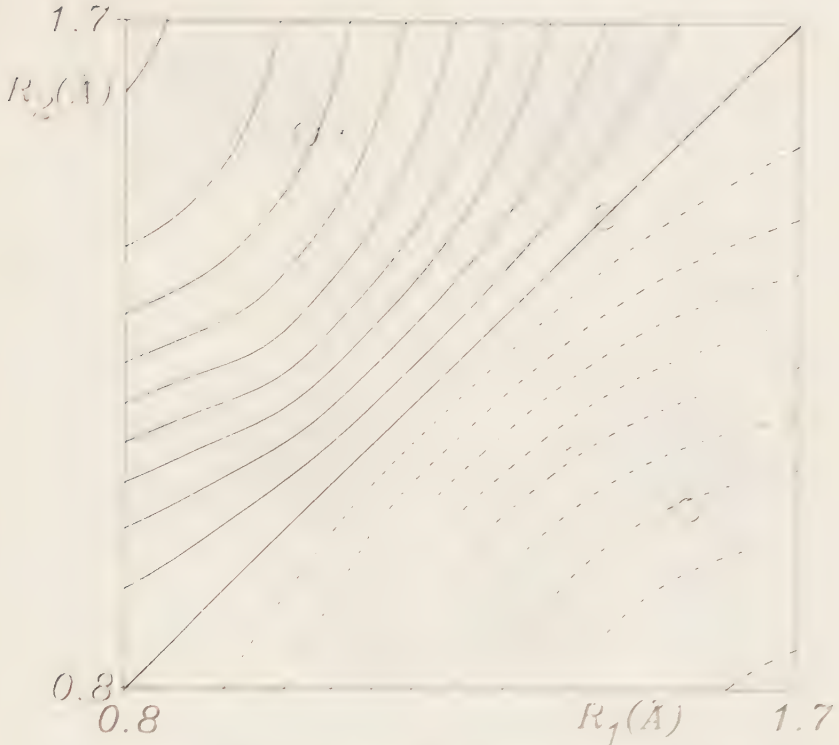


Abb. (5.3) Dipolmomentfläche von Ameisensäure - Wasser - Formiat in x - Richtung (horizontale Richtung bei den Struktur - formeln in Abb. 5.2). Die durchgezogenen Linien beziehen sich auf Werte größer als null, die unter - brochenen Linien auf Werte kleiner als null. Die Energieminima sind durch kleine Kreise gekennzeichnet. Abstand zweier Höhenlinien: 1 D

5.3.2. Wellenfunktionen

In Abb. (5.4) sind die Wellenfunktionen von System (1) für die ersten sechs Zustände dargestellt. Die linke Seitenhälfte bezieht sich auf Feld $F=0$, die rechte Seite auf ein recht schwaches elektrisches Feld $F=3 \cdot 10^6$ V/cm. Man erkennt die mit den Zuständen verknüpfte

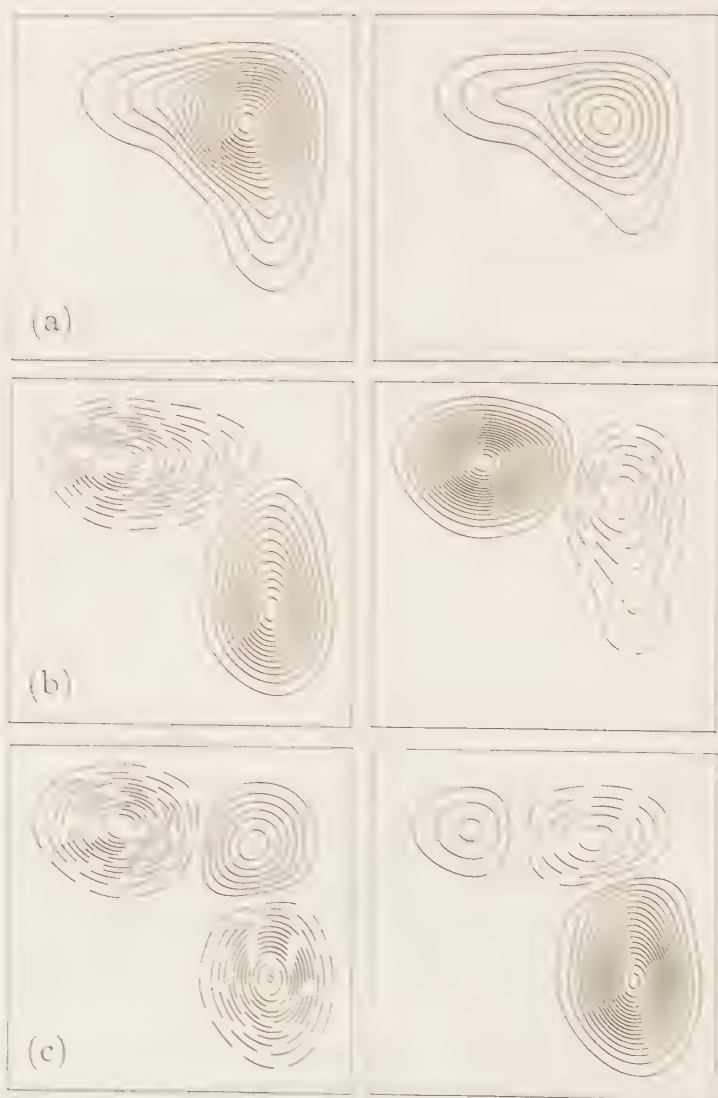


Abb. (5.4) Wellenfunktionen zu den sechs untersten Zuständen von System (1) (Grundzustand oben). In der linken Spalte ist das elektrische Feld $F = 0$ V/cm, in der rechten $F = 3 \cdot 10^6$ V/cm.

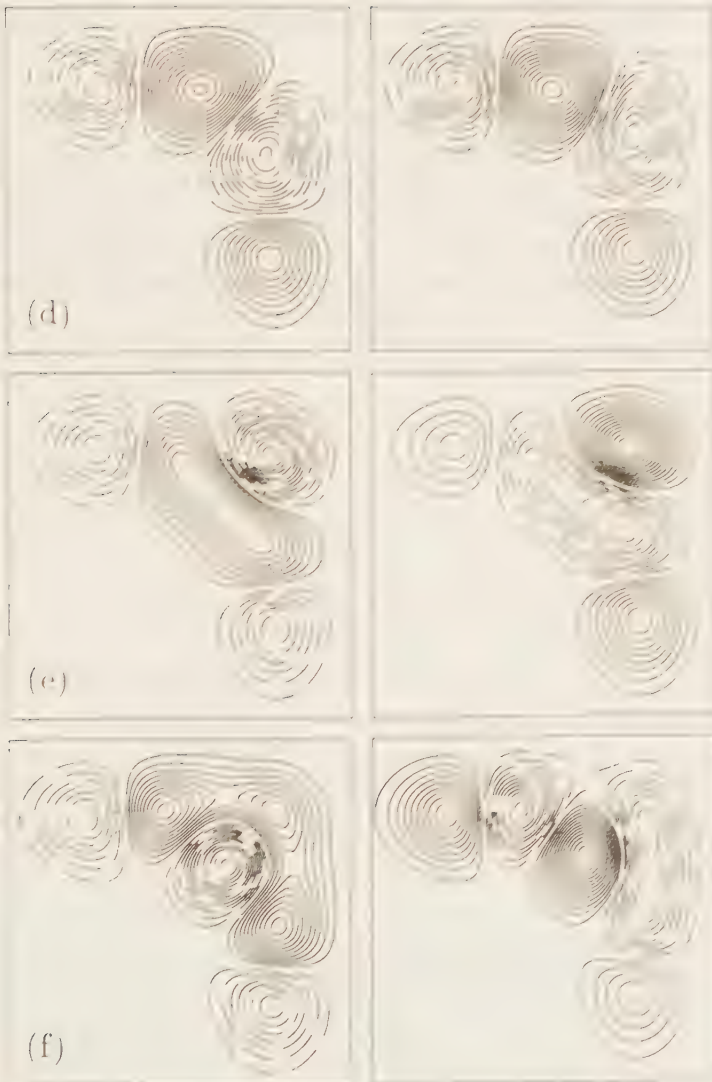


Abb. (5.4) 2. Teil

Zahl der Knotenlinien und die Konzentration der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Minima.

5.3.3. Dipolmoment - Erwartungswerte

Abb. (5.5a) zeigt, daß die induzierten Dipol - Erwartungswerte von Ameisensäure - Wasser - Formiat etwa von -6 D bis 6 D reichen bei elektrischen Feldern von $-2 \cdot 10^7$ $2 \cdot 10^7$ V/cm. In der Abb. sind wegen der Punktsymmetrie nur die positiven Werte dargestellt. Für das System Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat liegen die Dipolerwartungswerte zwischen -10 D und 10 D (Abb. 5.5b).

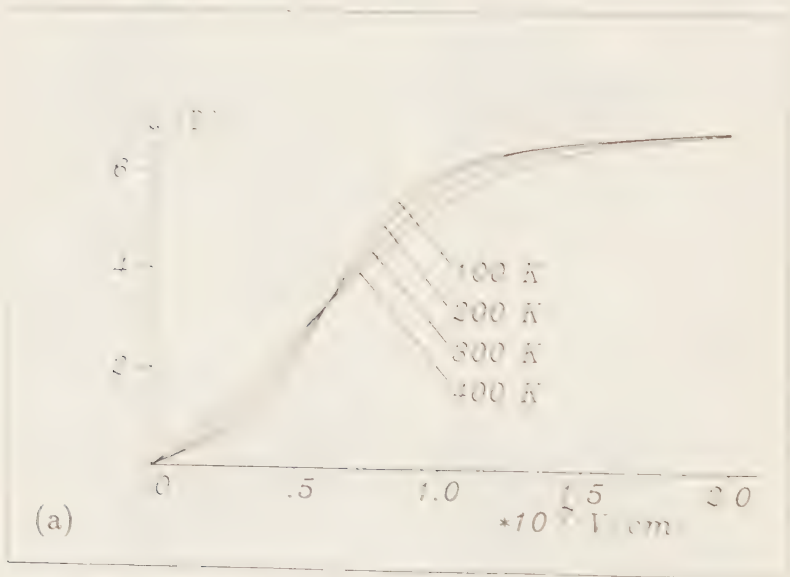
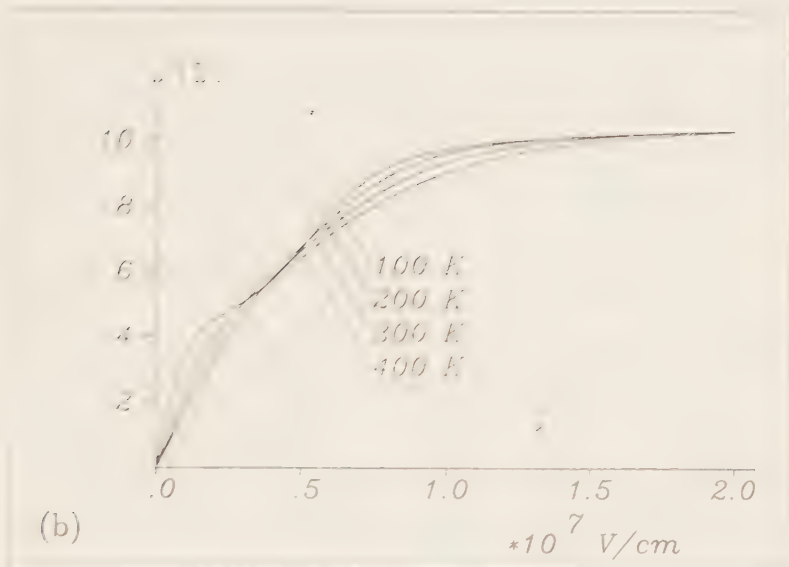


Abb. (5.5) Dipolmoment - Erwartungswerte der beiden Systeme für ein in x - Richtung (horizontale Richtung bei den Strukturformeln in Abb. 5.2) angelegtes elektrisches Feld. Der Parameter ist die Temperatur T. Es sind nur die Kurven für positive elektrische Felder gezeigt. Die Dipolmomente für negative Felder sind $\mu(-F) = -\mu(F)$

(5.5a) System (1): Ameisensäure - Wasser - Formiat



(5.5b) System (2): Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat

5.3.4. Protonenpolarisierbarkeit

Abb. (5.6) zeigt die Protonenpolarisierbarkeit in x -Richtung (horizontal) in Abhängigkeit vom elektrischen Feld F für die beiden Systeme. Parameter ist die Temperatur T . Für System (1) treten Maxima bei $\pm 0.6 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ auf. Abhängig von der Temperatur erreicht sie Werte von $150 \dots 300 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Sie ist damit mehr als zwei Größenordnungen größer als Polarisierbarkeiten, die allein durch die Störung der elektronischen Struktur bedingt sind. Die Tatsache, daß bei $\pm 0.6 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ ein Maximum auftritt, wird verständlich, wenn man die Energieniveaus als Funktion des elektrischen Feldes betrachtet (Abb. 5.7a). Gerade bei diesem Feld ist der Abstand der beiden untersten Niveaus am kleinsten (Lit.2).

Die Polarisierbarkeit von Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat ist im feldfreien Fall maximal und erreicht bei 300 K etwa $600 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Für tiefere Temperaturen bildet sich ein Minimum bei

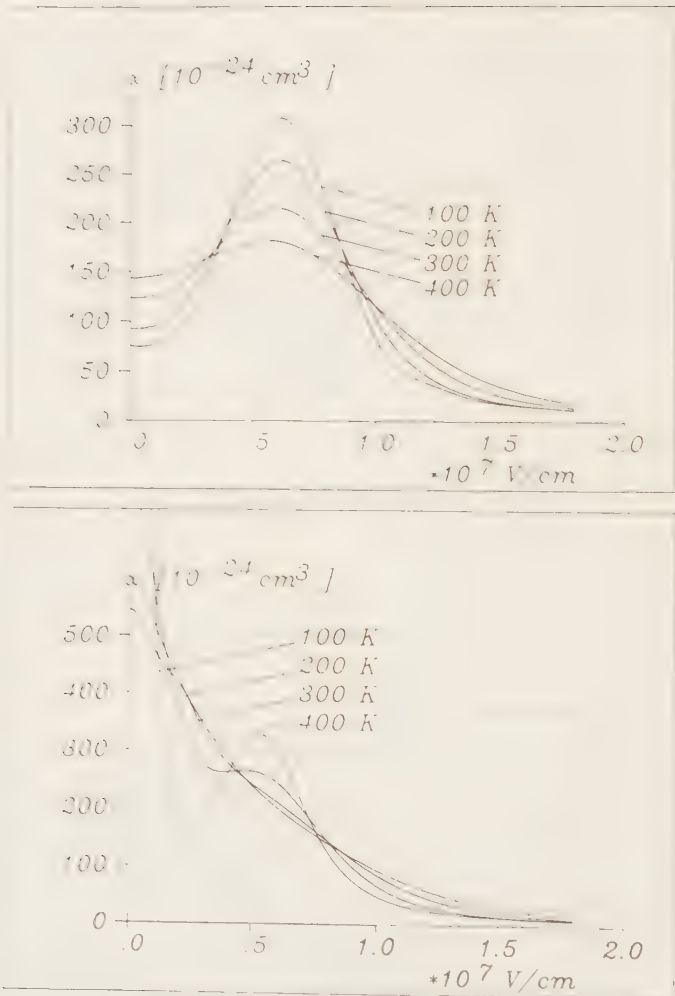


Abb. (5.6) Protonenpolarisierbarkeit in x - Richtung (horizontal) in Abhängigkeit vom elektrischen Feld. Parameter ist die Temperatur T . Es sind nur die Polarisierbarkeiten für positive elektrische Felder dargestellt (vgl. Abb. 5.5).

Für negative elektrische Felder gilt: $\alpha(-F) = \alpha(F)$.

(5.6a) System (1): Ameisensäure - Wasser - Formiat

(5.6b) System (2): Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat

$0.2 \dots 0.3 \cdot 10^7$ V/cm heraus. Die rechts davon liegenden Maxima liegen bei etwa $0.6 \cdot 10^7$ V/cm. Die maximale Polarisierbarkeit bei Feld 0 erklärt sich aus den fast entarteten Zuständen 0-1 und 2-3. Diese Fast-Entartung konnte man wegen des großen mittleren Werts in Abb. (5.2b) erwarten. Die Maxima bei $\pm 0.6 \cdot 10^7$ V/cm fallen mit der geringen Distanz der Niveaus 1 und 2 zusammen. Beim 1-Wasser-System liegt die Polarisierbarkeit etwa 2...3 mal höher als beim 1-Wasser-System.

5.3.5. Energieniveaus und Linienspektren mit relativen Absorptionsintensitäten

Abb. (5.7) zeigt für beide Systeme die Energieniveaus in Abhängigkeit vom elektrischen Feld. Wie bei einzelnen Wasserstoffbrücken treten auch hier bei bestimmten Feldern dicht benachbarte Energieniveaus auf (Lit.3).

In Abb. (5.8) sind die Linienspektren mit Absorptionsintensitäten beider Systeme in Abhängigkeit vom elektrischen Feld dargestellt. Wie bei Systemen mit einer Wasserstoffbrücke (Lit 2,3,5,43,69) verschieben sich die Linien und die Intensitäten stark mit dem elektrischen Feld.

Bei System (1) verschiebt sich der Übergang 0-1 im Bereich $300 \dots 650 \text{ cm}^{-1}$. Die Absorptionsintensität dieses Überganges wächst von 0 nach $\pm 0.6 \cdot 10^7$ V/cm an und fällt für größere Feldstärken wieder ab. Gleichzeitig ist bei dieser Feldstärke die Differenz $E_1 - E_0$ am kleinsten (Abb. 5.7). Auch im System (2) ergibt sich für denselben Übergang (0-1) bei derselben Feldstärke ($\pm 0.6 \cdot 10^7$ V/cm) eine maximale Absorptionsintensität. Dagegen verschwindet der Übergang 1-2 bei $0.2 \dots 0.6 \cdot 10^7$ V/cm, also dem Bereich, wo $E_2 - E_1$ am kleinsten ist.

Der starke Wechsel der Absorptionsintensitäten in Feldstärkebereichen, wo $E_{i+1} - E_i$ minimal ist, hängt mit folgendem zusammen. Die Entwicklungskoeffizienten c_j (Gl. 3.28) ändern sich in diesem Bereich sehr stark: mit den Eigenfunktionen ändern sich dann auch die Übergangsmomente und die Absorptionsintensitäten.

Solche Wasserstoffbrückenketten scheinen wegen ihrer großen Polarisierbarkeit besonders gut für die Protonenleitung in biologischen Systemen geeignet zu sein. Dies wird in (Lit.17,63) für die Wasserstoffbrückenkette in Bakteriorhodopsin postuliert.

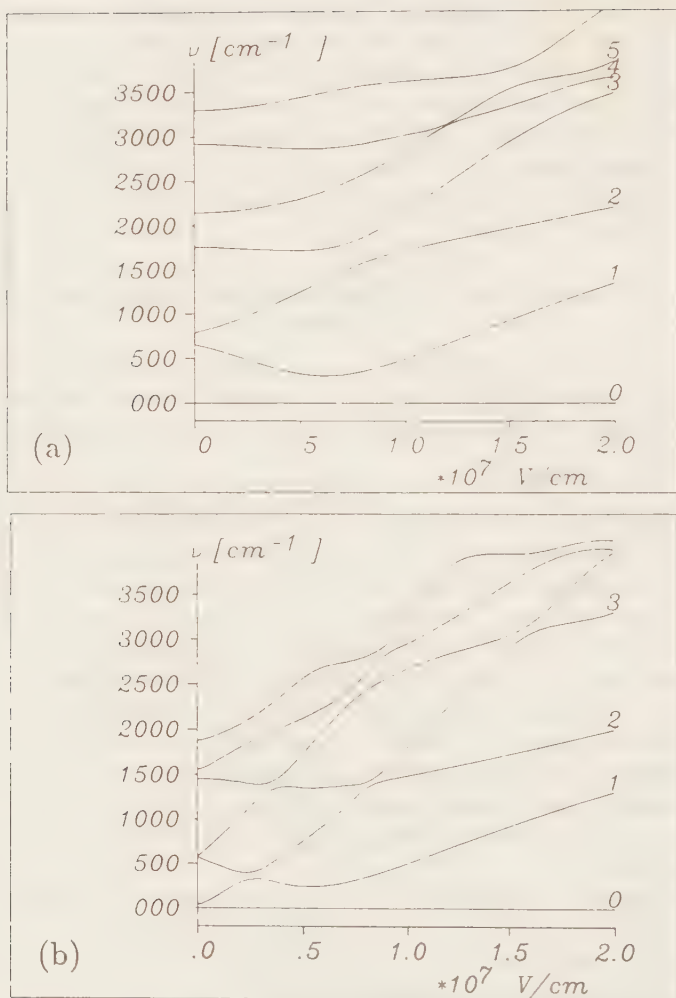


Abb. (5.7) Energieniveaus der beiden Systeme in Abhängigkeit vom elektrischen Feld in x -Richtung (horizontal). Es sind nur die Niveaus zu positiven elektrischen Feldern dargestellt. Für negative Felder gilt: $E(-F) = E(F)$.

(5.7a) System (1): Ameisensäure - Wasser - Formiat

(5.7b) System (2): Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat

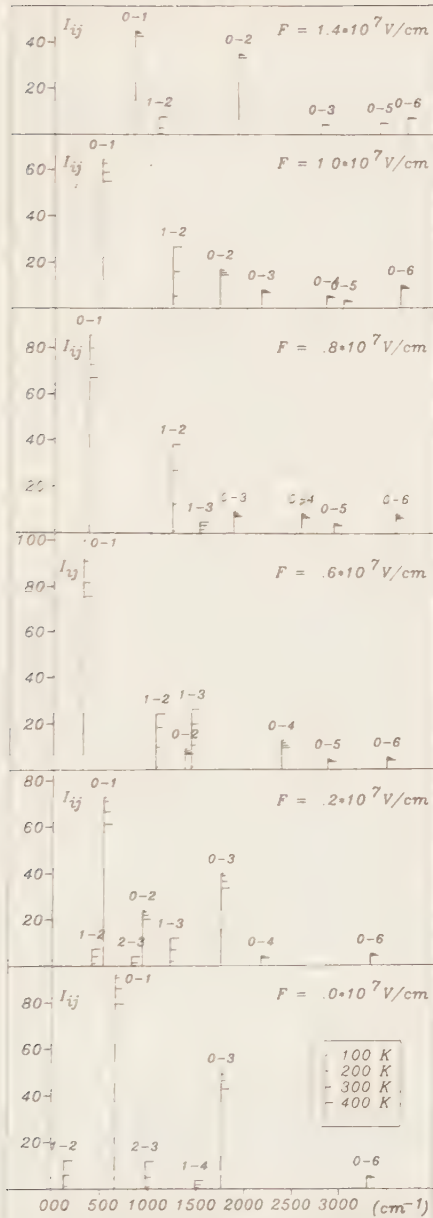
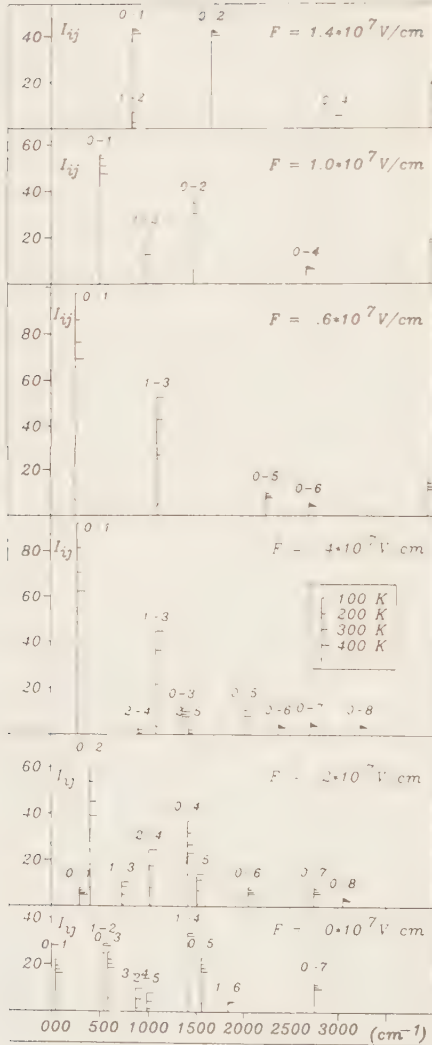


Abb. (5.8) Relative Absorptionsintensitäten der Übergänge in Abhängigkeit vom elektrischen Feld F . Für negative elektrische Felder gilt: $I_{ij}(-F) = I_{ij}(F)$.

(5.8a) System (1): Ameisensäure - Wasser - Formiat

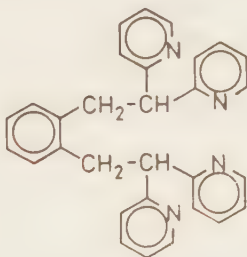


(5.8b) System (2): Ameisensäure – Wasser – Wasser – Formiat

6. Bewegung eines Überschußprotons zwischen mehreren Akzeptoren

6.1. Einleitung

Es wurde gezeigt, daß 1,2 - bis (2,2 - bis (2 - Pyridil)Ethyl)Benzol



ein Monosalz bildet, wenn es mit einer Säure im Verhältnis 1:1 gelöst wird. Es konnte gezeigt werden (Lit.70), daß das Überschußproton zwischen allen vier N - Atomen dieses Moleküls fluktuiert; also nicht nur in einer Wasserstoffbrücke. Das Proton bewegt sich deswegen in mehreren Minima. Ein intensives IR - Absorptionskontinuum läßt für ein solches System eine große Protonenpolarisierbarkeit erwarten (Lit.70).

Ein zu einer Wasserstoffbrücke gehörendes Proton, das sich in einem Doppelminimumpotential bewegt, ist sehr leicht polarisierbar (Lit.2,5,43, 71). Es stellt sich die Frage, wie groß die Polarisierbarkeiten sind, wenn sich ein Proton in einem Multiminima - Potential bewegt und wie diese Protonenpolarisierbarkeit von der Zahl der Minima dieses Potentials abhängt. Diese Fragen werden im folgenden für Potentiale bis zu 11 Minima untersucht.

6.2. Das Protonenpotential

Um die Protonenpolarisierbarkeit zu errechnen, wurde zunächst die Schrödingergleichung für verschiedene eindimensionale Potentiale $V(x)$ (Abb. 6.1) mit dem Verfahren (3.1) gelöst.

$$V(x) = \begin{cases} c_4 \cdot x^4 + c_2 \cdot x^2 + c_0 & \text{für (a)} \\ c_4(x - k \cdot x_d)^4 + c_2(x - k \cdot x_d)^2 + c_0 & \text{für (b)} \\ c_4(x - (m-2)x_d)^4 + c_2(x - (m-2)x_d)^2 + c_0 & \text{für (c)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{(a)} & x \leq x_d \\ \text{(b)} & (k - \frac{1}{2})x_d \leq x < (k + \frac{1}{2})x_d; \quad 1 \leq k \leq m-2 \\ \text{(c)} & (m - \frac{3}{2})x_d \leq x < \infty \end{cases} \quad (6.1)$$

m = Zahl der Minima; x_d = Abstand zwischen zwei Minima

$$c_4 = 0.06944; \quad c_2 = -0.05 \quad c_0 = 0.009$$

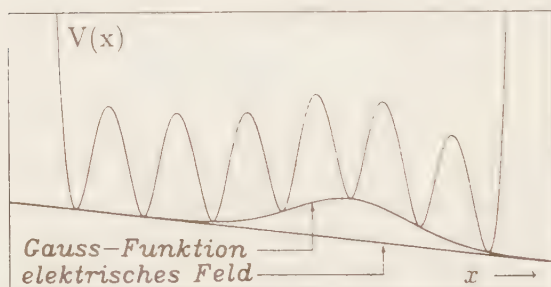


Abb. (6.1) Charakteristika des Potentials $V(x)$. Überlagerung einer Gaußfunktion und eines Dipolwechselwirkungsterms zur Simulation des Umgebungseinflusses.

x_d ist der Abstand zwischen zwei Minima. Die Höhen der Wälle und die Abstände zwischen den Minima wurden an reale Systeme angeglichen (Lit.71,72). Da keine SCF-Daten vorlagen, wurde das Multiminiumpotential nach (Gl. 6.1) dadurch erzeugt, daß der Wall eines Doppelminumpotentials mehrfach aneinandergelagert wurde. Als Wallhöhe wurde 2000 cm^{-1} gewählt; der Abstand der Minima wurde auf 0.6 Å festgesetzt. Das ist etwa der Abstand zwischen zwei Minima in der SCF-errechneten Potentialfläche aus Kap. 5 für Ameisensäure - Wasser - Formiat. Das Potential in (Gl. 6.1) wurde in folgenden Parametern verändert:

- (1) Zahl der Minima (2...11)
- (2) Dem Potential wurde eine Gauß - Funktion überlagert:

$$g(x) = a \cdot \exp \left(-\ln 2 \left(\frac{x - x_s}{x_h} \right)^2 \right) \quad (6.2)$$

a ist die Amplitude, x_s die Verschiebung des Zentrums und x_h die Halbwertsbreite.

(3) Um einerseits die Dipolmomente und die Polarisierbarkeiten eines solchen Systems zu erhalten, andererseits die bei realen Brücken vorherrschende Asymmetrie besser zu simulieren, wurde ein elektrischer Feldterm $E_F(x) = \mu \cdot F$ zum Potential $V(x)$ addiert. Dabei ist μ der Dipoloperator, der als proportional zur Länge x angesetzt wurde.

6.3. Berechnungsmethode

Mit der in Kap. (3.1) beschriebenen Methode konnte die Schrödingergleichung für alle verwendeten Potentiale sowohl bezüglich der Eigenwerte als auch bezüglich der Eigenfunktionen sehr genau gelöst werden.

Die Dipolmomente zum k -ten Zustand wurden bei zwei benachbarten Feldern

$$F = F_0 \text{ und } F = F_0 + \Delta F; \quad F_0 = 10^5 \text{ V/cm und } \Delta F = 10^4 \text{ V/cm}$$

aus den Eigenfunktionen $\Psi_k(x, F_0)$ und $\Psi_k(x, F_0 + \Delta F)$ berechnet:

$$\mu_k = e \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x, F) \cdot x \cdot \Psi_k(x, F) dx; \quad k = 1, \dots, N \quad (6.3)$$

Die thermodynamisch gewichteten Dipol - Erwartungswerte sind:

$$\mu(T) = \sum_{k=0}^N \mu_k \cdot \frac{\exp \left(-\frac{E_k}{kT} \right)}{\sum_{i=0}^N \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)} \quad (6.4)$$

N ist die Zahl aller vorkommenden Zustände. Die Protonenpolarisierbarkeit ist der Differenzenquotient aus den Dipol - Erwartungswerten und der elektrischen Felddifferenz.

Bei Potentialen mit n Minima sind die untersten n Niveaus in einem Energieband angeordnet. Der Abstand des oberen Randes dieses Energiebandes zu dem nächst höheren Niveau ist bei den benutzten

Potentialen relativ groß. Deshalb können die höheren Niveaus bei der Berechnung der Dipol-Erwartungswerte weggelassen werden; in (Gl. 6.4) wird dann $N=n$ gesetzt. Testrechnungen, bei denen auch höhere Niveaus mit einbezogen wurden, führten auf mindestens drei Stellen zu denselben Dipolerwartungswerten.

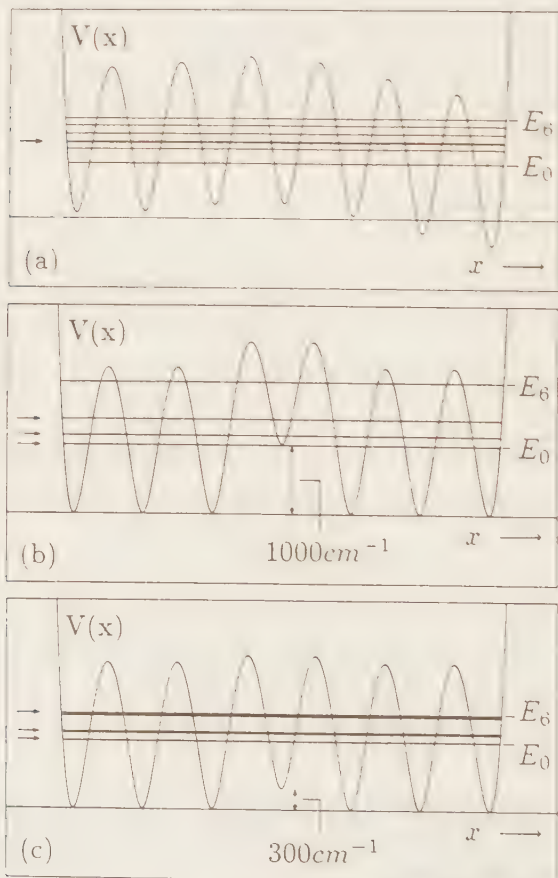


Abb. (6.2) Energieniveaus in verschiedenen 7 - Minima - Potentialen

(6.2a) Überlagerung eines Feldterms und einer Gaußfunktion mit großer Halbwertsbreite. Eigenfunktionen dazu in Abb. (6.3)

(6.2b - f) Anheben und Absenken des mittleren Minimums
 (+ 1000 cm^{-1} , + 300 cm^{-1} , 0, - 300 cm^{-1} , - 1000 cm^{-1})

Die Pfeile bezeichnen doppelte Energieniveaus.

6.4. Ergebnisse und Diskussion

6.4.1. Energieniveaus

Abb. (6.2) zeigt die Energieniveaus für Potentiale mit sieben Minima. Die untersten sieben Niveaus bilden ein Energieband. Die folgenden Niveaus liegen beträchtlich höher und haben größere Abstände (vgl. Anhang 8.3).

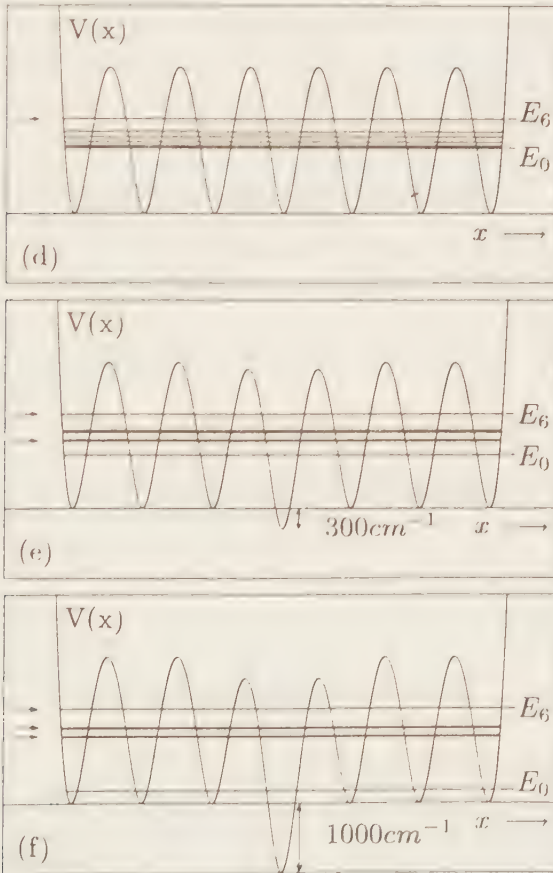
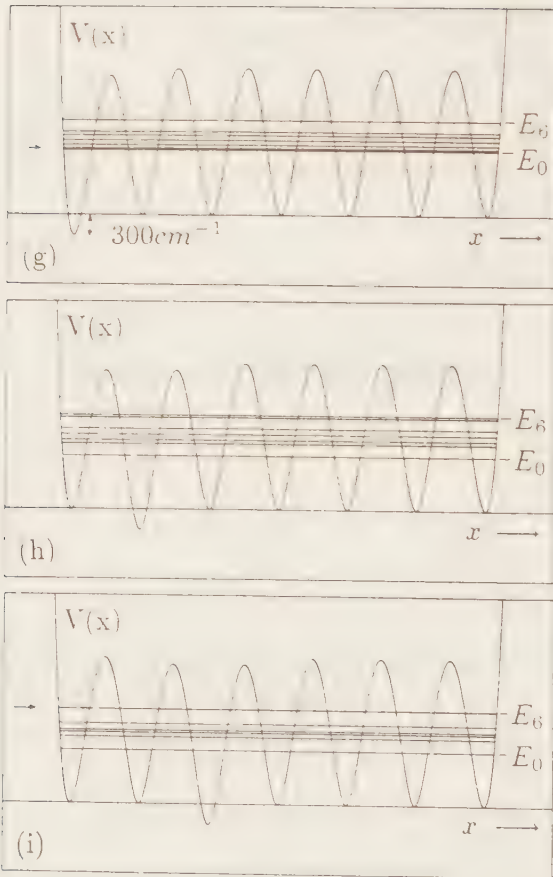


Abb. (6.2d - f)



(6.2g-i) Absenken eines Minimums um denselben Betrag
(g) des ersten, (h) des zweiten, (i) des dritten

Die Eigenfunktionen zum Potential in Abb. (6.2a) sind in Abb. (6.3) dargestellt. Die Abb. (6.2b-f) zeigen für symmetrische Potentiale $V(x) = V(-x)$ die Abhängigkeit der Energieeigenwerte von der Höhe des mittleren Minimums. Die Abb. (6.2g-i) stellen die Eigenwerte für ein asymmetrisches Potential dar.

Alle Energieeigenwerte zum untersten Energieband liegen unterhalb der Wallhöhe. Die Breite des Bandes in Abb. (6.2a) beträgt etwa 600 cm^{-1} . Der Abstand zwischen E_2 und E_3 ist sehr klein. Wie durch andere Rechnungen gezeigt wurde (Anhang 8.2), können die Differenzen für zwei benachbarte Niveaus in einem kleinen Feldstärkeintervall außerordentlich klein werden, z. B. 10^{-5} cm^{-1} . Bei Multiminimopotentialen können starke Fermi - Resonanzen auftreten.

Aus den Abb. (6.2b - f) sieht man folgendes: Der Entartungsgrad der Zustände ist am meisten ausgeprägt, wenn das mittlere Minimum stark angehoben ist. Dies wird dadurch plausibel, daß durch den mittleren Wall das System näherungsweise in zwei Untersysteme unterteilt wird. Die tieferen Zustände sehen diesen mittleren Wall nämlich als eine einzige große Barriere doppelter Breite (Abb. 6.2b). In Abb. (6.2f) ist der Zustand E_0 durch das abgesenkte mittlere Minimum bestimmt. Deshalb ist $E_1 - E_0$ relativ groß.

In den Abb. (6.2g - i) wächst die Größe des Energiebandes $E_6 - E_0$ an, wenn sich das abgesenkte Minimum zum Zentrum des Multiminimopotentials bewegt.

6.4.2. Wellenfunktionen

Die Eigenfunktionen zum Potential in Abb. (6.2a) sind in Abb. (6.3) dargestellt. Die Zahl der Nullstellen der Wellenfunktionen ist gleichzeitig die Nummer des Zustandes. Die Zentren der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Wellenfunktionen sind beim Zustand 0 eindeutig positiv, beim Zustand 6 eindeutig negativ; die Dipolmomente zu diesen Zuständen sind damit am größten. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist am größten in den Minima und am kleinsten in den klassisch verbotenen Bereichen. Dies gilt allerdings nur für die unteren Zustände.

6.4.3. Protonenpolarisierbarkeit in Abhängigkeit von der Zahl der Minima

Bei einem n - Minima - Potential ($n = 3, 5, 7, 9, 11$) wurde dem $(n + 3)/2$ - ten Minimum (ein Minimum rechts vom mittleren) eine Gauß - Funktion (Gl. 6.2) mit der Halbwertsbreite $0.3 \text{ \AA}$ überlagert. Das Feld betrug $F_0 = 10^5 \text{ V/cm}$ und $\Delta F = 10^4 \text{ V/cm}$. Abb. (6.4) zeigt die Protonenpolarisierbarkeit in Abhängigkeit von der Zahl der Minima. In den vier

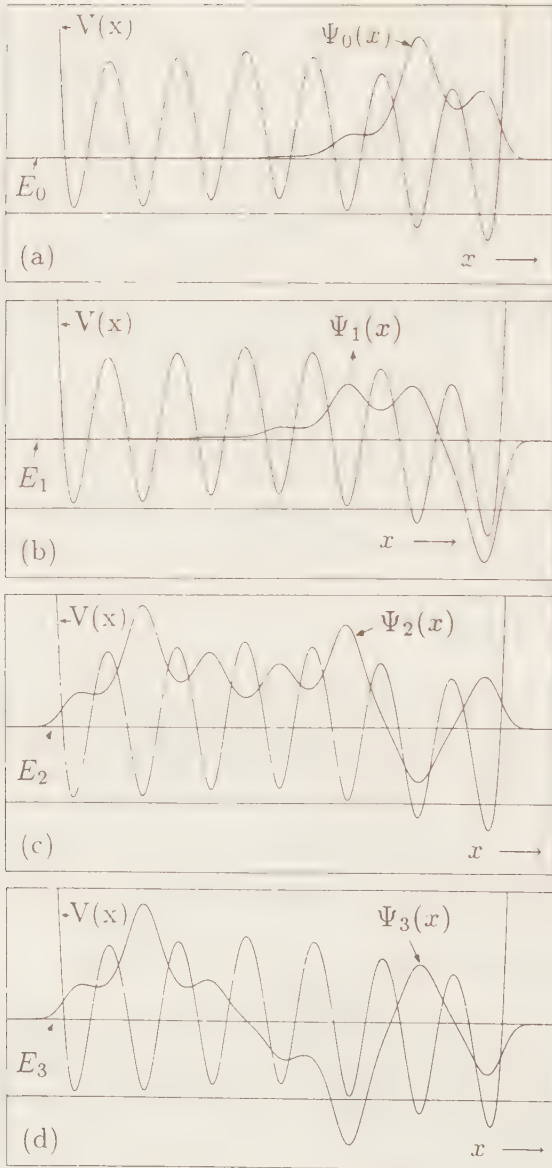


Abb. (6.3) Wellenfunktionen zu den sieben untersten Zuständen für das Potential aus Abb. (6.2a)

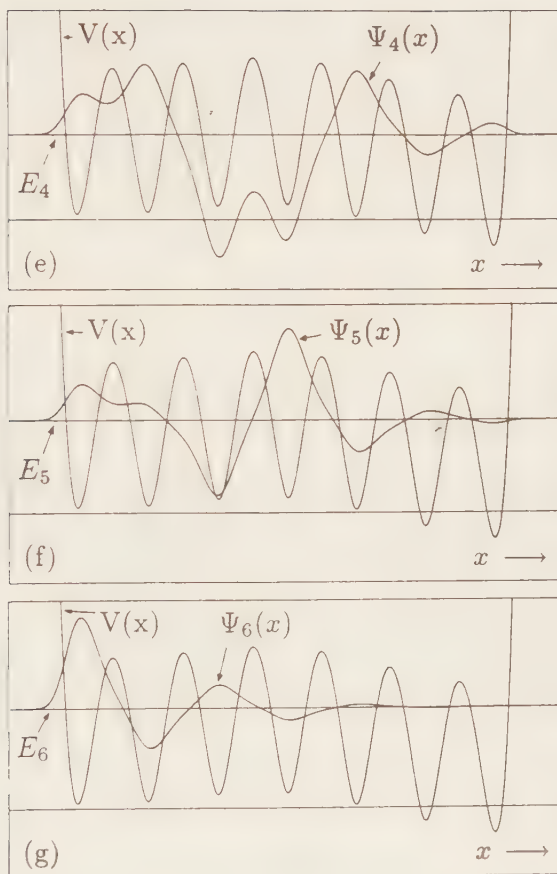


Abb. (6.3e - g)

Teilabbildungen ändert sich die Amplitude dieser Gaußfunktion von -400 cm^{-1} nach $+400 \text{ cm}^{-1}$. Ferner wurde – um die Symmetrie des Potentials zu vermindern – ein Feldterm überlagert. Parameter in jeder dieser Teilabbildungen ist die Temperatur T .

Diese Abbn. zeigen, daß die Protonenpolarisierbarkeit mit der Zahl der Minima stark anwächst. Betrachtet man das System bei 100 K, so

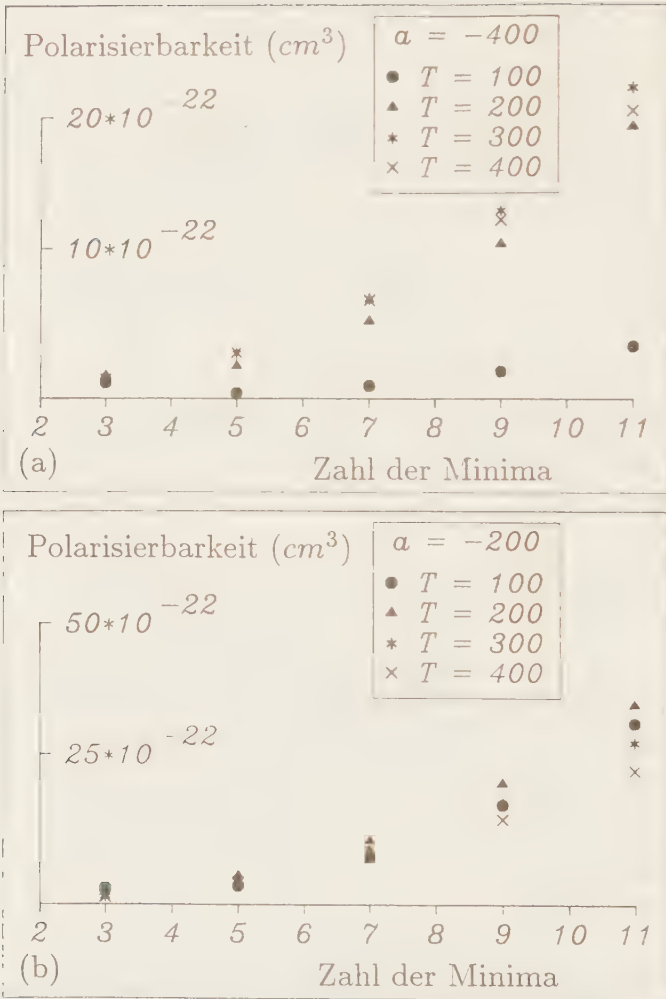


Abb. (6.4) Protonenpolarisierbarkeiten in Abhängigkeit von der Zahl der Minima. Parameter in jeder Teilabbildung ist die Temperatur T . Die Amplitude a der überlagerten Gaußfunktion ist in (a) -400 cm^{-1} , (b) -200 cm^{-1} , (c) 0 cm^{-1} , (d) $+400 \text{ cm}^{-1}$

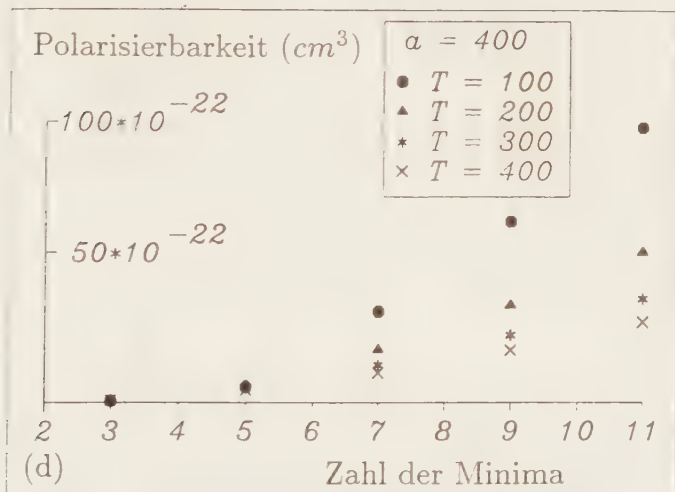
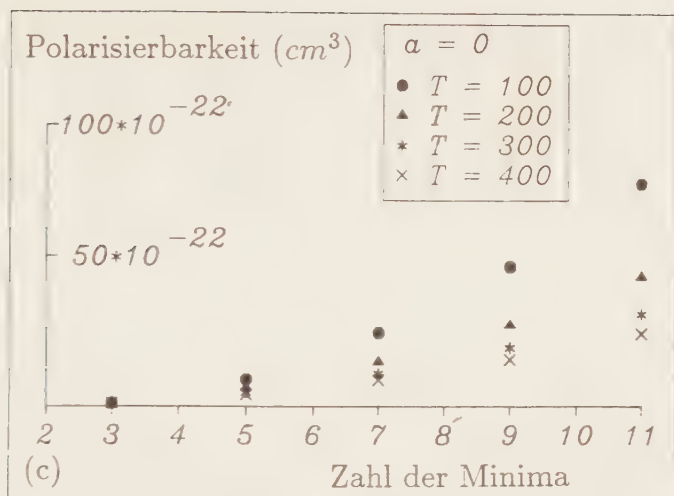


Abb. (6.4c,d) (c) $a = 0 \text{ cm}^{-1}$ (d) $a = +400 \text{ cm}^{-1}$

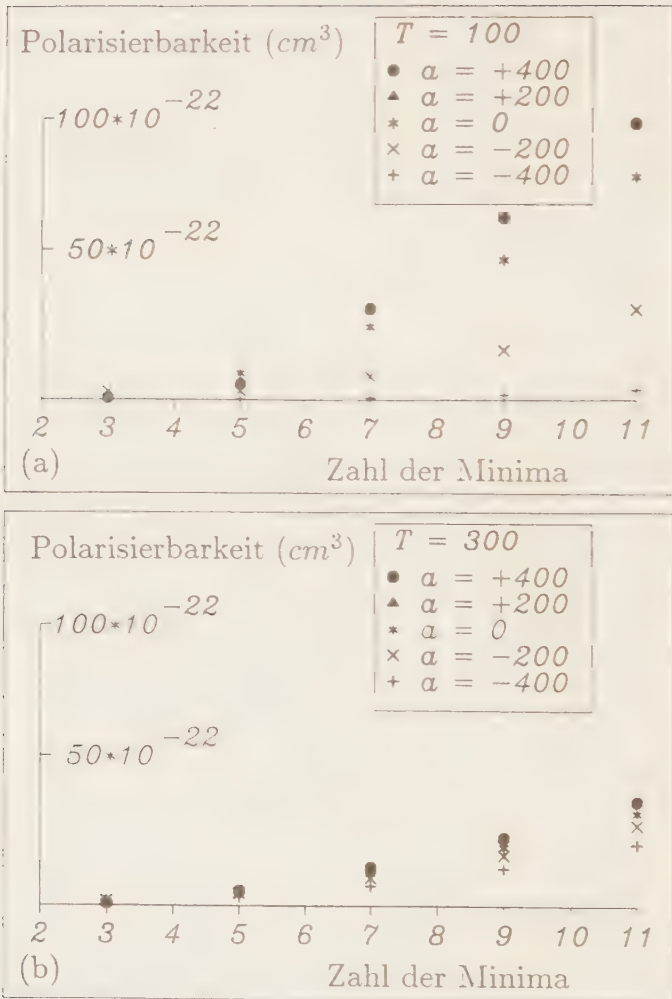


Abb. (6.5) Protonenpolarisierbarkeit in Abhängigkeit von der Zahl der Minima. Im Gegensatz zu Abb. (6.4) ist der Parameter in jeder Teilabbildung die Amplitude der überlagerten Gaußfunktion. (a) $T = 100$ K, (b) $T = 300$ K

ist die Protonenpolarisierbarkeit bis zu vier Größenordnungen größer als Polarisierbarkeiten, die durch Störung der Elektronensysteme entstehen: bei 300 K sind sie etwa 2...3 mal kleiner als bei 100 K. Wenn die Amplitude a der Gaußfunktion negativ ist, so ist die Protonenpolarisierbarkeit bei tieferen Temperaturen kleiner. Dieses Ergebnis wird plausibel, wenn man Abb. (6.2f) betrachtet: Den größten Beitrag zur Protonenpolarisierbarkeit steuern die fast entarteten Zustände (Lit.2) bei. Wenn jedoch der Parameter a groß und negativ ist, wird die Differenz $E_1 - E_0$ relativ groß.

Abb. (6.5) zeigt dasselbe wie Abb. (6.4), jedoch ist hier bei jeder der beiden Teilabbildungen die Amplitude a der Gaußfunktion Parameter. Abb. (6.4a) bezieht sich auf $T = 100$ K, Abb. (6.4b) auf 300 K. Nur bei tiefen Temperaturen ist die Protonenpolarisierbarkeit stark von der Amplitude a der Gaußfunktion abhängig. Sie ist bei positivem a am größten: dann sind die untersten (für diese Temperatur wichtigsten) Eigenwerte fast entartet (Abb. 6.2b,c). Dagegen ist bei negativem a (Abb. 6.2e,f) der Abstand des Grundzustandes zum 1. angeregten Zustand viel größer.

6.4.4. Weitere Ergebnisse

Die Größe der Protonenpolarisierbarkeit ist weitgehend unabhängig von der Halbwertsbreite x_h der überlagerten Gaußfunktion. Dies wurde überprüft durch Vergleich der Ergebnisse mit $x_h = 0.3 \text{ \AA}$ und $x_h = 0.8 \text{ \AA}$.

Wenn der Abstand zwischen den Minima größer wird oder wenn die Wälle anwachsen (Änderung der Parameter c_4 , c_2 und c_0 in Gl. 6.1), wächst die Protonenpolarisierbarkeit an.

6.5. Synthese von Protonenleitern?

Es könnte von großem Interesse sein, größere Systeme zu synthetisieren, in denen sich Protonen in Multimimnapotentialen bewegen können. Solche Systeme könnten sehr gute Protonenleiter sein, weil im Gegensatz zum gewöhnlichen Grotthus - Mechanismus - es nicht erforderlich wäre, daß sich die OH - oder NH Gruppen nach dem Durchleiten eines Protons durch eine Wasserstoffbrückenkette reorientieren müßten.

7. Zusammenfassung

Die Arbeit gliedert sich in zwei einleitende Kapitel (1,2), einen methodischen (mathematischen) (Kap. 3) und einen Anwendungsteil (Kap. 4,5,6,8).

7.1. Erweiterung der Rechenverfahren zur Lösung der stationären Schrödingergleichung (Kap. 3)

Der größere Teil der Arbeit bestand in der Erarbeitung von Lösungsverfahren für die ein- , zwei- und dreidimensionale Schrödingergleichung (Kap. 3) unter Beachtung von Eigenheiten der Potentiale, die in den Kapiteln 4 – 6 vorkommen.

In Kap. (3.1) wird eine shooting – Methode beschrieben, für die an Beispielen nachgewiesen wird, daß sie auf fast beliebige eindimensionale Potentiale anwendbar ist. Energieeigenwerte können auch bei unsymmetrischen eindimensionalen Potentialen mit einigen Minima bis zu 14 Stellen genau berechnet werden. Die Rechnerzeit ist dabei sehr klein.

In Kap. (3.2) wird die mehrdimensionale Schrödingergleichung als Matrizen – Eigenwertproblem mit folgenden Charakteristika formuliert: Die Potentiale sind abschnittsweise (über Rechtecken oder Quadern) definiert; deshalb werden die Matrixelemente aus Integralen über diesen Rechtecken (Quadern) additiv zusammengesetzt. Alle Integrale werden aus eindimensionalen Integralen aufgebaut. Jede Basisfunktion ist individuell verschiebbar und stauchbar.

Die Matrixelemente wurden analytisch und numerisch berechnet. Es stellte sich heraus, daß die numerische der analytischen Integration in folgendem Sinne überlegen ist: kleinere Rechenzeit; größere Flexibilität bei der Wahl der Basisfunktionen und Potentiale; der durch die Integration bedingte Fehler ist um mehrere Größenordnungen kleiner als der Fehler, der durch die Unvollständigkeit des Basisfunktionssatzes bedingt ist.

In Kap. (3.2.6) wird die eindimensionale shooting – Methode verwandt, um Basisfunktionen für ein zweidimensionales Potential (63 – Minima – Potential als Beispiel) zu erzeugen. Die zehn tiefsten Eigenwerte zu diesem Potential sind auf 4...6 Stellen genau.

Schließlich werden noch zwei Verfahren mit Basisfunktionenansatz entwickelt, bei denen lediglich Basisfunktionswerte, aber keine Integrale zu berechnen sind (ein least – square – Ansatz und ein nichthermitesches Eigenwertproblem).

7.2. Protonenpolarisierbarkeit und Absorptionskontinuum einer heterokonjugierten Wasserstoffbrücke (Kap. 4)

7.2.1. Problemstellung

Nicht nur homokonjugierte geladene, sondern auch heterokonjugierte ungeladene Wasserstoffbrücken zeigen in Lösung IR - Kontinua. Für homokonjugierte Brücken konnte diese Beobachtung theoretisch untermauert werden durch Berechnung der Absorptionsintensitäten des Komplexes H_5O_2^+ für verschieden starke Dipolwechselwirkungen. Verschiedene elektrische Felder simulieren den Einfluß der Umgebung und bedingen eine starke Verschiebung der Übergänge. In Lösung liegen - wegen der sehr komplexen Umgebungseinflüsse - diese Felder bei verschiedenen Molekülen gleichzeitig vor und verursachen deshalb ein Absorptionskontinuum. Ziel war es, an einem konkreten Beispiel den experimentellen Befund nachzurechnen, daß auch heterokonjugierte Wasserstoffbrücken in Lösung große Polarisierbarkeiten und Absorptionskontinua aufweisen.

7.2.2. Ergebnisse

Es wurde an der heterokonjugierten Brücke $\text{BrH} \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{Br}^- \cdots \text{H}^+ \text{NH}_2\text{CH}_3$ gezeigt, wie durch den Umgebungseinfluß Kontinua und große Polarisierbarkeiten entstehen. Die Polarisierbarkeiten sind bei einem Feld von $-0,6 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ maximal ($100 \dots 200 \text{ cm}^3$). Im feldfreien Fall sind sie bedeutend kleiner. Dies paßt zu der experimentellen Tatsache, daß fast alle heterokonjugierten Wasserstoffbrücken in der Gasphase nur in der unpolaren Struktur vorliegen (kein Protontransfer). Die Protonenpolarisierbarkeiten des $\text{BrH} \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{Br}^- \cdots \text{H}^+ \text{NH}_2\text{CH}_3$ - Systems sind ebenso wie die der homokonjugierten Brücke H_5O_2^+ um etwa zwei Größenordnungen größer als Polarisierbarkeiten, die durch die Störung der Elektronenverteilung bedingt sind. Das Absorptionskontinuum reicht von 600 bis 1600 cm^{-1} . Wie auch bei anderen Wasserstoffbrückensystemen mit großer Polarisierbarkeit treten bei bestimmten elektrischen Feldern dicht benachbarte Energieniveaus auf. Die durchgeführte Rechnung liefert ein Modell dafür, warum eine heterokonjugierte Wasserstoffbrücke im Vakuum eine kleine, in Lösung aber eine große Protonenpolarisierbarkeit zeigt. Durch Dipolwechselwirkung mit der Umgebung entsteht in der Potentialfläche einer heterokonjugierten Wasserstoffbrücke ein zweites Minimum; erst dieses Doppelminimum führt zu einer großen Polarisierbarkeit.

7.3. Spektroskopische Daten und Protonenpolarisierbarkeit von Wasserstoffbrückensystemen (Kap. 5)

7.3.1. Problemstellung

Es gibt wasserstoffverbrückte Systeme, die Protonen leiten können (Protonenleitung von Eis; Bakteriorhodopsin; Polyaminosäure - Phosphat - Systeme). Ziel war es, von solchen wasserstoffverbrückten Systemen Protonenpolarisierbarkeit und spektroskopische Daten zu berechnen. Als Modellsysteme wurden Ameisensäure - Wasser - Formiat (System (1), zwei Brücken) und Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat (System (2), drei Brücken) ausgewählt.

7.3.2. Ergebnisse

Bei Raumtemperatur beträgt die Polarisierbarkeit von System (1) etwa $200 \cdot 10^7 \text{ cm}^3$; bei System (2) ist sie 2...3 mal größer. Wie in Kap. (7.2) wurde auch hier der Umgebungseinfluß durch Addition eines Dipolwechselwirkungsterms zur Potentialfläche simuliert. In Feldstärkebereichen, wo die Energieniveaus eng benachbart sind, ist die Polarisierbarkeit maximal. Gleichzeitig gehen dort häufig intensive Übergänge in schwache Übergänge über oder umgekehrt. Wegen ihrer großen Polarisierbarkeit scheinen solche Wasserstoffbrückenketten gute Protonenleiter in biologischen Systemen zu sein.

7.4. Bewegung eines Überschußprotons zwischen mehreren Akzeptoren

7.4.1. Problemstellung (Kap. 6)

Es gibt Komplexe, in denen sich ein Überschußproton zwischen mehreren Akzeptoren in einem Multiminimapotential bewegt. An eindimensionalen Modellpotentialen sollte untersucht werden, wie groß die Protonenpolarisierbarkeit in Abhängigkeit von der Zahl der Minima ist. Um die Gestalt des Potentials besser an reale Verhältnisse anzugleichen, wurde die Symmetrie des Multiminimapotentials durch Überlagerung eines Dipolmomentterms $\mu \cdot F$ und einer Gaußfunktion vermindert.

7.4.2. Ergebnisse

Die Protonenpolarisierbarkeit ist bei einem Potential mit etwa zehn Minima bis zu vier Größenordnungen größer als die Polarisierbarkeit, die durch die Störung der Elektronenverteilung entsteht. Es konnten Temperatureffekte und Effekte, die mit der speziellen Gestalt des Potentials zusammenhängen, aufgezeigt werden.

8.1 Anhang: Energieniveaus und Polarisierbarkeit in einem 2- und 7 - Minima - Potential in Abhängigkeit von der Wallhöhe - Anwendung des in Kap. (3.1) beschriebenen Verfahrens -

Wie ändern sich Energieniveaus und Polarisierbarkeiten, wenn man ausschließlich die Wallhöhe verändert, die Lage der Minima und die gegen unendlich laufenden Potentialränder aber unverändert läßt? Abb. (8.1a) zeigt drei Doppelminimumpotentiale mit drei verschiedenen Wallhöhen. Dieses Potential bezieht sich auf den Komplex H_5O_2^+ (Brückenabstand: $2.6 \text{ \AA}$), wobei x die Lage des Protons in der Brücke angibt (Lit.3):

$$V(x) = 0.19125 \cdot x^4 - 0.08560 \cdot x^2 + 0.00958, \quad x \text{ in a.E.}$$

Die Wallhöhe bei H_5O_2^+ (Brückenabstand: $2.6 \text{ \AA}$) beträgt etwa 2000 cm^{-1} . Zwischen den Minima wird das Potential $V(x)$ mit einem Faktor gewichtet.

Über der Potentialwallhöhe als Abszisse werden in Abb. (8.1b) die Energieniveaus und in Abb. (8.1c) die Polarisierbarkeiten (Parameter: Temperatur T) aufgetragen.

Bei etwa 590 cm^{-1} (Abb. 8.1b) fällt das unterste Niveau mit der Wallhöhe zusammen. Diese Stelle zeichnet sich nicht gegenüber anderen Stellen aus (z. B. durch eine stark anwachsende Polarisierbarkeit. Die Polarisierbarkeit bei tiefen Temperaturen steigt mit zunehmender Wallhöhe stark an. Dies hängt damit zusammen, daß der 0. und 1. Zustand bei Berücksichtigung der Dipolwechselwirkung $\mu \cdot F$ (Probefeld $F = 10^4 \text{ V/cm}$) Dipolmomente mit entgegengesetztem Vorzeichen haben. Bei tieferen Temperaturen wird aber der unterste Zustand viel stärker gewichtet als der nächst höhere. Dies führt zu einem großen Gesamtdipolmoment und - wie die Rechnung zeigt - zu einer steilen Dipolmomentkurve über der Potentialwallhöhe. Die Polarisierbarkeit bei 300 K ist für das H_5O_2^+ - Potential etwas mehr als drei mal so groß wie bei einem Potential mit Wallhöhe null. Je kleiner die Energiedifferenz der beiden untersten Niveaus, um so größer die Potentialwallhöhe und die Polarisierbarkeit (Lit.2). Bei Potentialwallhöhe null ist die Polarisierbarkeit von der Temperatur fast unabhängig.

Welche Verhältnisse liegen bei einem unregelmäßigen Multiminiumpotential vor? Abb. (8.2a - c) entspricht im Aufbau Abb. (8.1a - c). Abb. (8.2a) zeigt drei 7 - Minima - Potentiale, die sich durch Aneinan-

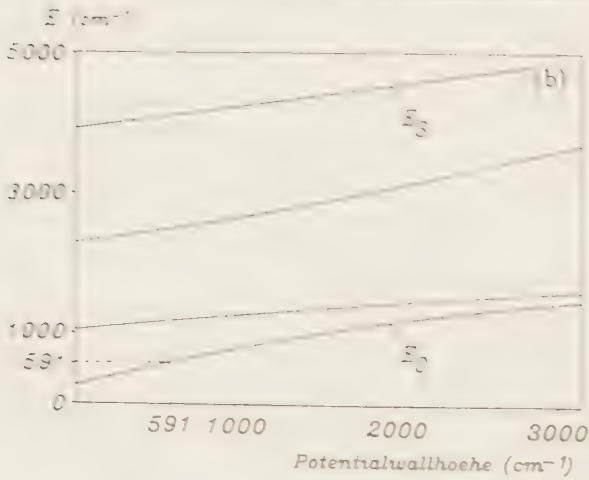
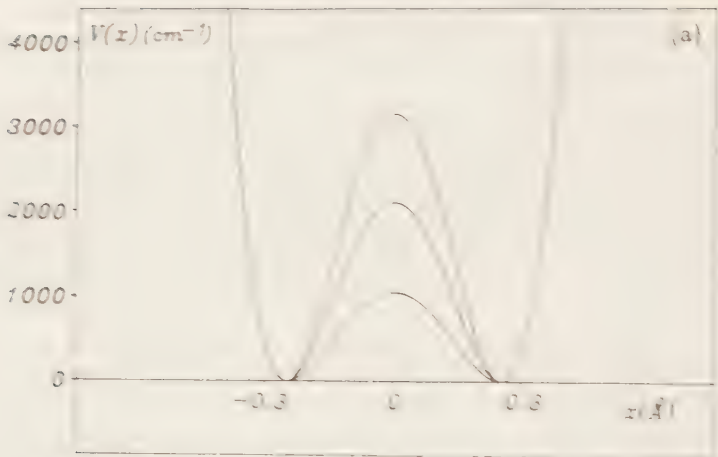


Abb. (8.1a) Drei Doppelminimumpotentiale, die sich nur in den Wallhöhen unterscheiden

Abb. (8.1b) Die vier tiefsten Energieniveaus in Abhängigkeit von der Wallhöhe

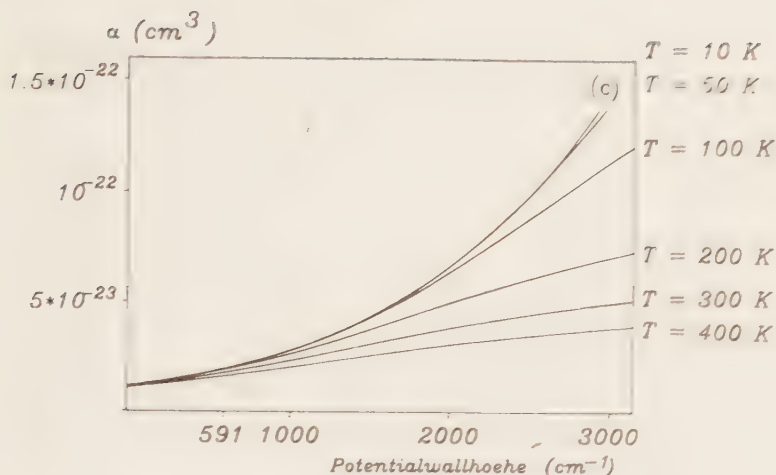


Abb. (8.1c) Polarisierbarkeiten in Abhängigkeit von der Wellhöhe. Parameter: Temperatur

derhängen von mehreren Wällen aus dem obigen Potential $V(x)$ ergeben. Zusätzlich ist ein elektrisches Feld von 10^6 V/cm angelegt und über dem 5. Minimum eine Gaußfunktion mit der Amplitude 500 cm^{-1} und einer Halbwertsbreite von $0.5 \text{ \AA}$ addiert (vgl. Gl. 6.2). Zur Variation der Wellhöhe wurde der Potentialwert zwischen erstem und zweitem Minimum mit einem Faktor gewichtet. Zur Berechnung der Polarisierbarkeit (Abb. 8.2c) wurden sieben Zustände (unterstes Energieband) berücksichtigt. Die sieben Energien $E_0 \dots E_6$ sind in Abb. (8.2b) dargestellt. Die Polarisierbarkeiten, die zu diesem 7 - Minimum - Potential gehören, sind etwa 25 mal größer als die zum Doppelminimum gehörenden (Abb. 8.1c).

Bei $T = 400 \text{ K}$ wird die Polarisierbarkeit mit zunehmender Wellhöhe nur unwesentlich größer. Von Wellhöhe 0 zu Wellhöhe 3000 cm^{-1} verdoppelt sich die Polarisierbarkeit bei 300 K . Am auffälligsten ist das Maximum der Polarisierbarkeit bei $T = 50 \text{ K}$ und einer Wellhöhe von 2400 cm^{-1} . Bei dieser Wellhöhe liegen die Energieniveaus E_2 und E_3 dicht zusammen. Für $T = 10 \text{ K}$ wirkt sich dies wegen der vernachlässigbaren Wichtung dieser Niveaus nicht aus. Ab $T = 100 \text{ K}$ führt die

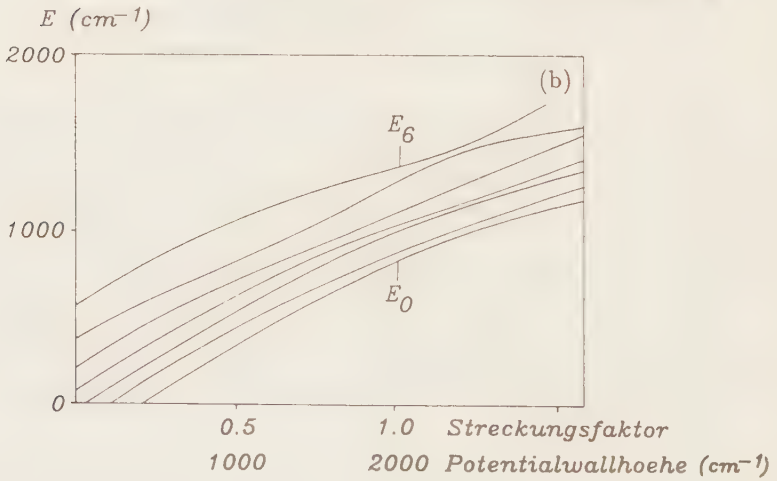
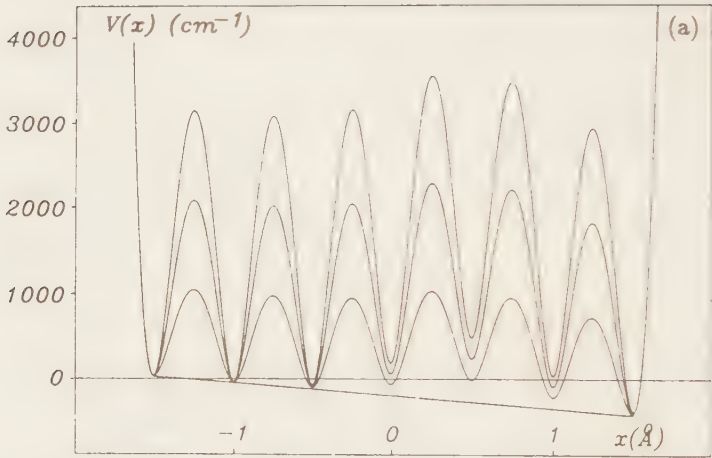


Abb. (8.2) Drei 7 - Minima - Potentiale; sonst wie (8.1)

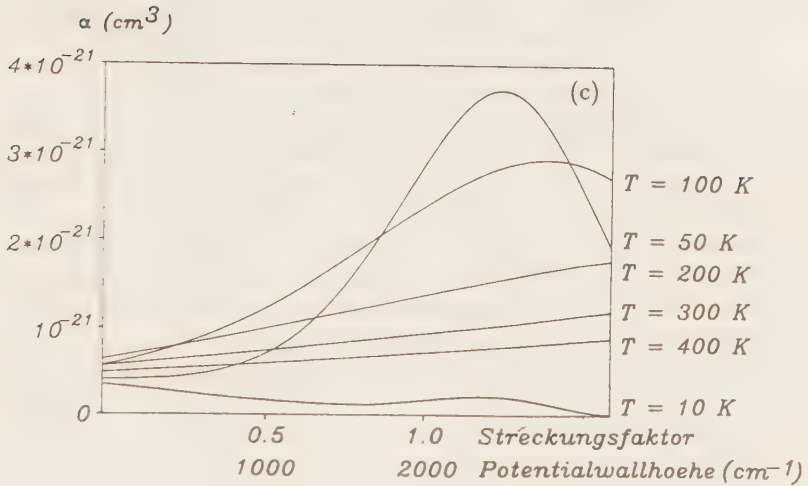


Abb. (8.2c) Polarisierbarkeiten zu Potential aus
Abb. (8.2a); vgl. Abb. (8.1c)

zusätzliche Wichtung von noch höheren Zuständen wieder zu einer Absenkung der Polarisierbarkeit. Die Ergebnisse aus Abb. (8.2b) und (8.2c) legen die Vermutung nahe, daß die Polarisierbarkeit bei Fermi-Resonanzen Maxima aufweisen kann, falls eine Temperatur vorliegt, durch die zwei benachbarte Niveaus hinreichend gewichtet, höhere Niveaus aber unterdrückt werden.

8.2. Anhang: Fermi - Resonanzen bei einem 11 - Minima - Potential - Anwendung des in Kap. (3.1) beschriebenen Verfahrens -

Durch Aneinanderhängen von 10 Wällen des Doppelminimumpotentials für H_5O_2^+ (Brückenabstand: $2.6 \text{ \AA}$) (Lit.3) erhält man ein 11 - Minima - Potential. Durch Überlagerung einer Gaußfunktion mit der Amplitude 1000 cm^{-1} und einer Halbwertsbreite von $0.8 \text{ \AA}$ (Zentrum am 6. Minimum) wird die hohe Symmetrie des Potentials vermindert. Schließlich werden verschiedene elektrische Felder F überlagert (bis zu $2 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$) (vgl. Abb.6.1). Abb. (8.5) zeigt dieses Potential für Felder in unmittelbarer Nähe von $F = 276550 \text{ V/cm}$. Die Energieniveaus zu dem Potential sind in Abhängigkeit vom überlagerten Feld in Abb. (8.3a) aufgetragen. Man erkennt viele Stellen, wo sich die Niveaus sehr nahe kommen. Am deutlichsten ist dies bei $F = 0$ (höchste Symmetrie) ausgeprägt, wo vier Paare von fast entarteten Zuständen vorliegen. Die beiden Pfeile in Abb. (8.3a) bezeichnen die Stellen, die im folgenden genauer untersucht sind. Die Abb. (8.3b,c) beziehen sich auf die durch den rechten Pfeil bezeichnete Stelle. Die beiden Energieniveaus E_1 und E_2 zum 1. und 2. angeregten Zustand nähern sich bis auf etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Die Längen der drei Abszissenintervalle in Abb. (8.3a - c) verhalten sich wie $1250000 : 12.5 : 1$, die der Ordinatenintervalle wie $2000000 : 10 : 1$.

Fast entartete Zustände treten also auch bei ganz unsymmetrischen Potentialen auf. Abb. (8.3c) zeigt, daß sich diese Fermi - Resonanz bis auf etwa 0.1 V/cm genau festlegen läßt.

Betrachtet man Abb. (8.3b) aus etwas größerer Entfernung, so scheinen sich zwei gerade Linien zu kreuzen. Daß E_2 nach dem "Kreuzungspunkt" die "Fortsetzung" von E_1 ist und umgekehrt, kann kein Zufall sein. Es muß eine Eigenschaft geben, die an dieser Stelle von E_1 auf E_2 übergeht und umgekehrt. Abb. (8.4a) zeigt für denselben Feldbereich wie Abb. (8.3c) die Dipolmomentkurven des 1. und 2. angeregten Zustandes. Bei der Fermiresonanz tauschen die beiden Zustände ihre Dipolmomente aus. Deshalb sind die scheinbar sich kreuzenden Linien in Abb. (8.3b) Linien mit annähernd konstantem Dipolmoment.

Abb. (8.4b) zeigt Dipolmomentkurven bei $F = 0 \text{ V/cm}$. Die Dipolmomente D_1 und D_2 zum ersten und zweiten angeregten Zustand

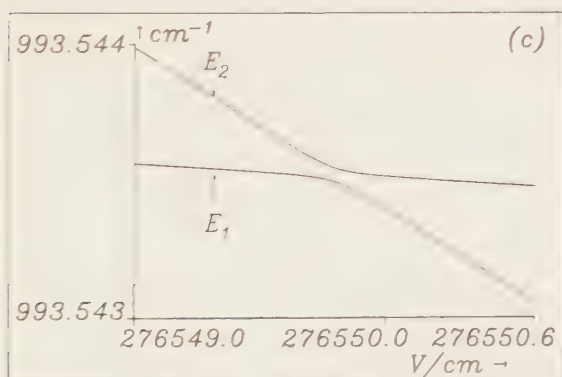
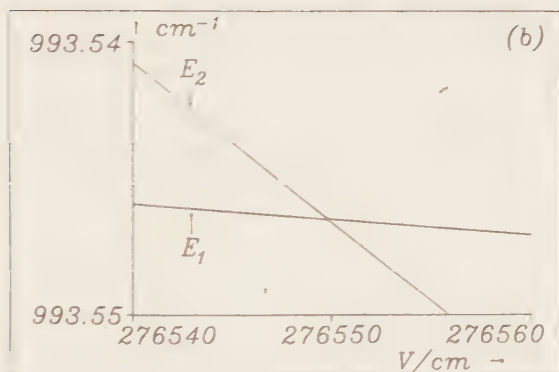
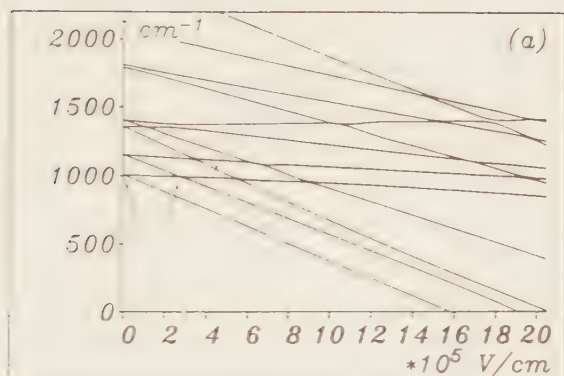


Abb. (8.3) Energieniveaus in Abhängigkeit vom Feld in drei verschiedenen Maßstäben

(8.3a) Übersicht über den gesamten untersuchten Feldbereich
 (8.3b) und (8.3c) Fermiresonanz bei 275049.8 V/cm

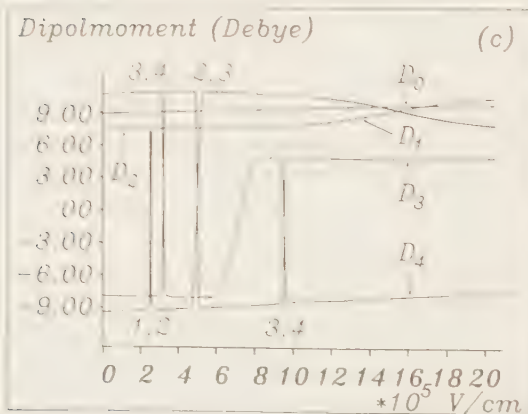
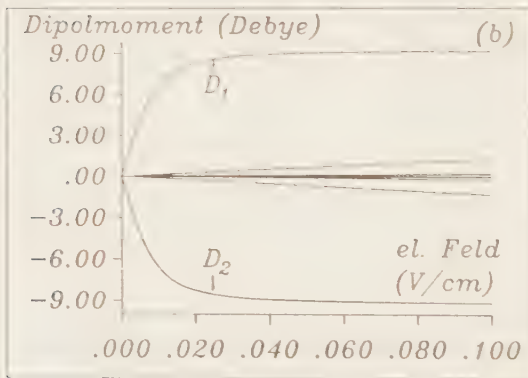
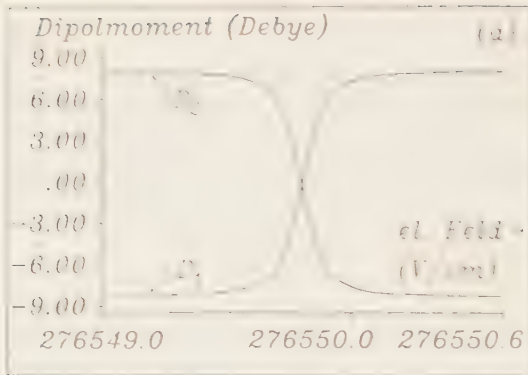


Abb. (8.4) Dipolmomente zu einzelnen Niveaus in Abhängigkeit vom Feld
 (8.4a) zum 1. und 2. angeregten Zustand bei der Fermi - Resonanz $F = 276549.8 \text{ V/cm}$
 (8.4b) zu Feld 0
 (8.4c) zu den fünf tiefsten Niveaus über den gesamten Feldbereich

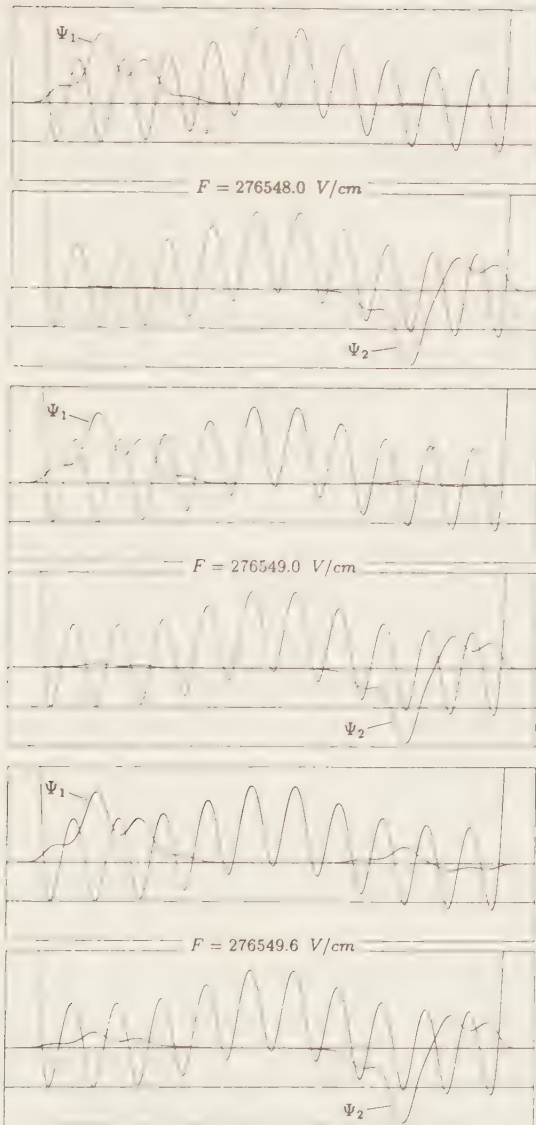


Abb. (8.5) Wellenfunktionen der beiden zur Fermiresonanz $F = 276549.8 \text{ V/cm}$ gehörenden Zustände bei neun verschiedenen Feldern

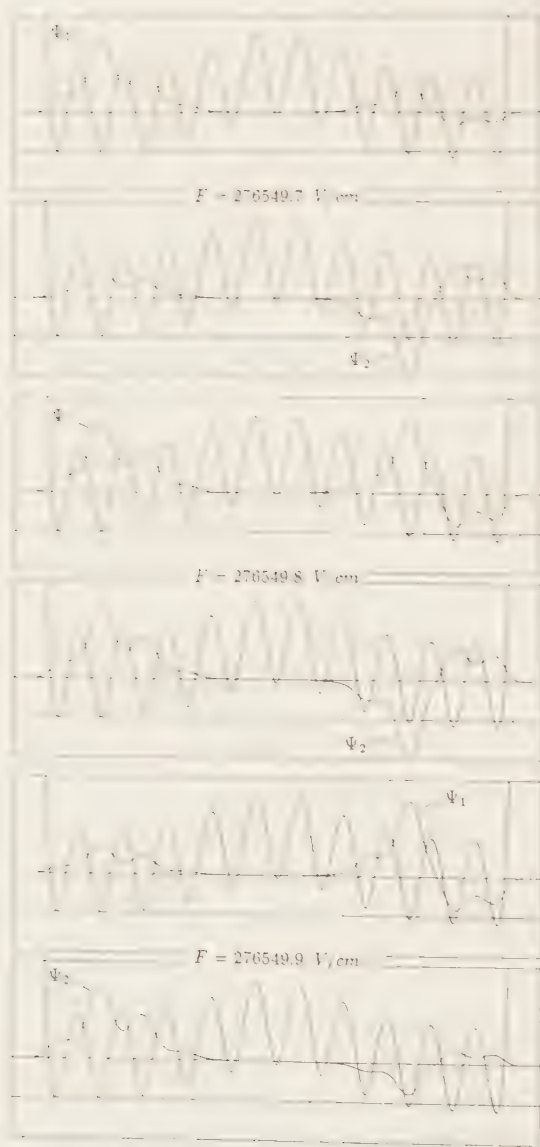


Abb. (8.5)

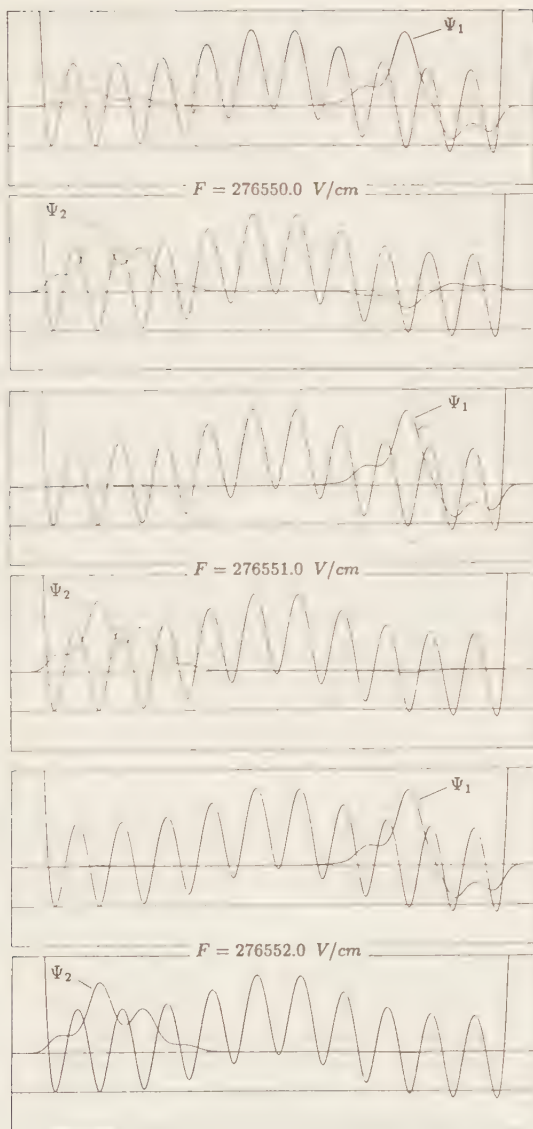


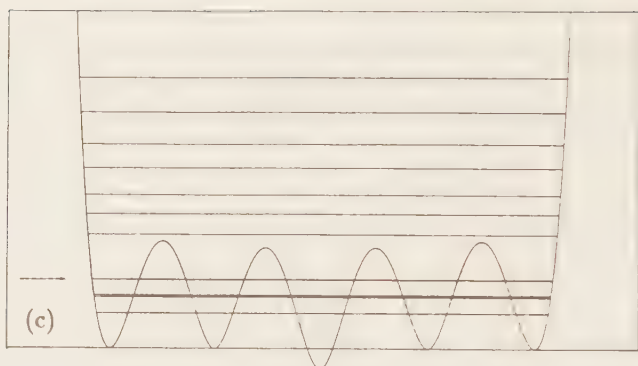
Abb. (8.5)

erreichen bereits nach etwa 0.1 V/cm ihre endgültige (entgegengesetzte, betragsmäßig fast gleiche) Größe.

Abb. (8.4c) zeigt die Dipolmomente zu den fünf tiefsten Zuständen ($D_0, \dots, D_4$) über dem untersuchten Feldbereich ($0 \dots 2 \cdot 10^6$ V/cm). An den Fermi - Resonanzen sind die Dipolmomentkurven aus technischen Gründen weniger steil gezeichnet als dies die Rechnung ergibt (vgl. Maßstab in Abb. (8.4b)). Man erkennt den Austausch der Dipolmomente bei vier Niveaupaaaren (1,2: 3,4; 2,3: 3,4). Diese Stellen fallen mit den Fermi - Resonanzen in Abb. (8.3a) zusammen.

In einer Sequenz von neun Bildpaaren zeigt Abb. (8.5) schließlich die Wellenfunktionen $\psi_1(x)$ und $\psi_2(x)$ im 11 - Minima - Potential in der Umgebung der Fermi - Resonanz bei 276549.8 V/cm. Man erkennt, wie die beiden Wellenfunktionen die Schwerpunkte ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeiten austauschen. Dies macht den Austausch der Dipolmomente unmittelbar klar.

$\psi_1(F = 276548 \text{ V/cm})$ und $\psi_2(F = 276552 \text{ V/cm})$ sind bis auf die rechte Nullstelle von ψ_2 fast gleich. Das gleiche gilt für $\psi_2(F = 276548 \text{ V/cm})$ und $\psi_1(F = 276552 \text{ V/cm})$. Sieht man von der unmittelbaren Umgebung der Fermi - Resonanz ($F = 276548 \dots 276552$ V/cm) ab, so gehört zu der flachen, gerade extrapolierten Kurve $E_1(F)$ (Abb. 8.3b) die Wellenfunktion mit dem linken Schwerpunkt; zu der steileren, gerade extrapolierten Kurve $E_2(F)$ die mit dem rechten Schwerpunkt.



(8.6c) mittleres Minimum um 400 cm^{-1} abgesenkt.
 E_3 und E_4 benachbart

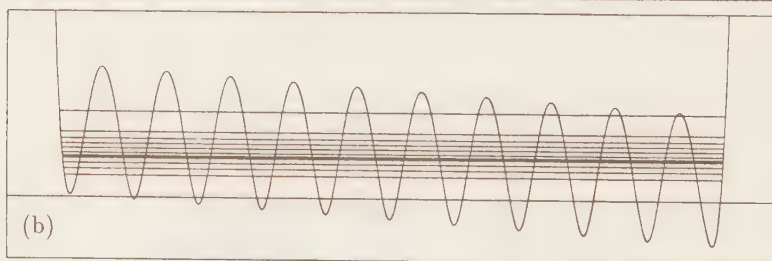
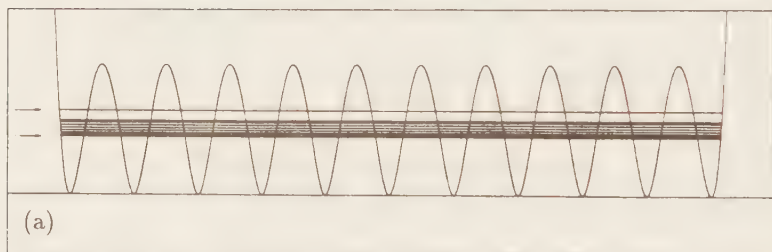


Abb. (8.7) 11 - Minima - Potential. Abstand der Minima,
 Wallhöhe und Masse wie in Abb. (8.6)

(8.7a) ohne Feld

(8.7b) mit Feld. Das elektrische Feld zieht die Niveaus
 auseinander

Anhang 8.4

Genauigkeit der Simpson - Integration für normierte Oszillatorfunktionen φ am Beispiel des Integrals

$$\int_{-7}^7 \varphi_i(x) \varphi_j(x) dx; \quad i, j = 0, \dots, 5$$

in Abhängigkeit von der Stützstellenzahl N . Bei 59 Stützstellen beträgt die Genauigkeit für die Integration eines Produktes aus Oszillatorfunktionen mit bis zu fünf Nullstellen etwa zehn Stellen.

	0	1	2	3	4	5
0	.9999999988	.0000000000	.0000000340	.0000000000	-.0000003949	.0000000000
1		1.0000000468	.0000000000	-.0000007310	.0000000000	.0000062314
2			.9999991275	.0000000000	.0000009081	.0000000000
3		*****		1.0000102300	.0000000000	-.0000776547
4		** N = 41 **			.9999155302	.0000000000
5		*****				1.0005203283
0	1.0000000000	.0000000000	-.0000000001	.0000000000	.0000000010	.0000000000
1		.9999999999	.0000000000	.0000000020	.0000000000	-.0000000225
2			1.0000000024	.0000000000	-.0000000335	.0000000000
3		*****		.9999999620	.0000000000	.0000003994
4		** N = 47 **			1.0000004376	.0000000000
5		*****				.9999961550
0	1.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000
1		1.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000
2			1.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000
3		*****		1.0000000001	.0000000000	-.0000000007
4		** N = 53 **			.9999999992	.0000000000
5		*****				1.0000000090
0	1.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000
1		1.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000
2			1.0000000000	.0000000000	.0000000000	.0000000000
3		*****		1.0000000000	.0000000000	.0000000000
4		** N = 59 **			1.0000000000	.0000000000
5		*****				1.0000000000

8.5. Anhang: SCF - Punkte und Geometrie zu BrH·CH₃NH₂

Alle Größen sind in atomaren Einheiten angegeben (Länge: 0.5292 Å, Energie: 219476 cm⁻¹, Dipolmoment: 2.54 D). Kernabstände und Winkel:

$$\overline{NC} = 1.71359 \text{ Å}$$

$$\overline{NH} = 0.99516 \text{ Å}$$

$$\overline{CH} = 0.90400 \text{ Å}, 1.52942 \text{ Å}$$

$$\angle \text{BrNC} = 126^\circ$$

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Rechnung danke ich Herrn Dr. Dittel.

BrN	BrH	E	μ_x	μ_y
4.6	2.6	-2663.67520	-2.75970	.11992
4.8	2.8	-2663.68337	-3.22891	.16213
4.8	3.0	-2663.67917	-3.64100	.20023
4.8	3.2	-2663.65058	-3.95760	.23095
4.8	3.4	-2663.57129	-4.17780	.25403
4.8	3.6	-2663.39069	-4.32319	.27074
5.0	2.6	-2663.69282	-2.54120	.09670
5.0	2.8	-2663.70222	-3.01596	.13748
5.0	3.0	-2663.70540	-3.47670	.17758
5.0	3.2	-2663.69795	-3.86624	.21244
5.0	3.4	-2663.66643	-4.15954	.24009
5.0	3.6	-2663.58427	-4.36250	.26093
5.0	3.8	-2663.40107	-4.49739	.27624
5.0	4.0	-2663.01856	-4.59249	.28749
5.2	2.8	-2663.71312	-2.79632	.11500
5.2	3.2	-2663.71846	-3.72554	.19290
5.2	3.4	-2663.70922	-4.09222	.22469
5.2	3.6	-2663.67591	-4.36425	.24961
5.2	3.8	-2663.59193	-4.55216	.26844
5.2	4.0	-2663.40707	-4.67828	.28244
5.2	4.2	-2663.02306	-4.76965	.29290
5.4	3.0	-2663.72296	-3.06171	.13366
5.4	3.2	-2663.72548	-3.54367	.17267
5.4	3.4	-2663.72528	-3.97410	.20785
5.4	3.6	-2663.71524	-4.31849	.23677
5.4	3.8	-2663.68097	-4.57132	.25923
5.4	4.0	-2663.59593	-4.74620	.27626
5.4	4.2	-2663.41001	-4.86521	.28907
5.4	4.4	-2663.02496	-4.95401	.29881
5.6	2.8	-2663.72333	-2.38978	.07769
5.6	3.0	-2663.72473	-2.84195	.11351
5.6	3.2	-2663.72606	-3.33351	.15222
5.6	3.4	-2663.72810	-3.80972	.18964
5.6	3.6	-2663.72788	-4.22164	.22225
5.6	3.8	-2663.71769	-4.54488	.24853
5.6	4.4	-2663.41079	-5.05788	.29596

BrN	BrH	E	μ_x	μ_y
5.6	4.6	-2663.02499	-5.14506	.30500
5.8	2.6	-2663.72133	-1.88951	.03668
5.8	2.7	-2663.72437	-2.04221	.04899
5.8	2.8	-2663.72546	-2.21726	.06277
5.8	2.9	-2663.72539	-2.41422	.07822
5.8	3.0	-2663.72479	-2.63120	.09511
5.8	3.1	-2663.72416	-2.86472	.11322
5.8	3.2	-2663.72384	-3.10975	.13211
5.8	3.3	-2663.72406	-3.36006	.15133
5.8	3.4	-2663.72484	-3.60877	.17033
5.8	3.5	-2663.72606	-3.84910	.18868
5.8	3.6	-2663.72736	-4.07510	.20599
5.8	3.7	-2663.72818	-4.28228	.22177
5.8	3.8	-2663.72768	-4.46785	.23666
5.8	3.9	-2663.72473	-4.63077	.24868
5.8	4.3	-2663.64886	-5.07643	.28566
5.8	4.4	-2663.59713	-5.14676	.29211
5.8	4.5	-2663.52080	-5.20571	.29799
5.8	4.6	-2663.41002	-5.25611	.30300
6.0	2.6	-2663.72331	-1.78548	.02777
6.0	2.7	-2663.72596	-1.91640	.03811
6.0	2.8	-2663.72648	-2.06834	.05000
6.0	2.9	-2663.72563	-2.24214	.06366
6.0	3.0	-2663.72403	-2.43760	.07811
6.0	3.1	-2663.72223	-2.65324	.09522
6.0	3.2	-2663.72064	-2.88609	.11299
6.0	3.3	-2663.71958	-3.13173	.13151
6.0	3.4	-2663.71926	-3.38450	.15099
6.0	3.5	-2663.71975	-3.63791	.16944
6.0	3.6	-2663.72097	-3.88534	.18788
6.0	3.7	-2663.72271	-4.12068	.20522
6.0	3.8	-2663.72454	-4.33901	.22151
6.0	3.9	-2663.72583	-4.53692	.23666
6.0	4.0	-2663.72573	-4.71272	.24900
6.0	4.1	-2663.72306	-4.86620	.26099
6.0	4.2	-2663.71630	-4.99837	.27066

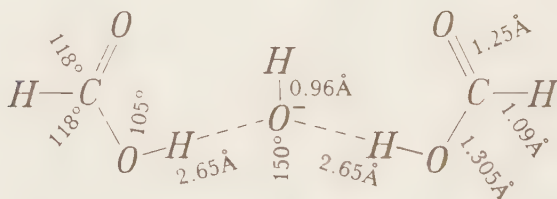
BrN	BrH	E	μ_x	μ_y	BrN	BrH	E	μ_x	μ_y
6.0	4.3	-2663.70341	-5.11097	.27952	7.1	3.6	-2663.68115	-2.62579	.08335
6.0	4.4	-2663.68168	-5.20613	.28726	7.1	3.8	-2663.67258	-3.07202	.11518
6.0	4.5	-2663.64742	-5.28616	.29407	7.1	4.0	-2663.66795	-3.58345	.15064
6.0	4.6	-2663.59557	-5.35343	.30010	7.1	4.2	-2663.66802	-4.13154	.18750
6.2	2.4	-2663.70894	-1.52521	.00617	7.1	4.4	-2663.67285	-4.67546	.22297
6.2	2.6	-2663.72427	-1.69974	.02005	7.1	4.6	-2663.68163	-5.17211	.25446
6.2	2.8	-2663.72671	-1.94208	.03915	7.1	4.8	-2663.69229	-5.59057	.28037
6.2	3.0	-2663.72285	-2.26550	.06421	7.1	5.0	-2663.70113	-5.92142	.30054
6.2	3.2	-2663.71728	-2.67340	.09522	7.1	5.2	-2663.70192	-6.17352	.31594
6.2	3.4	-2663.71321	-3.15121	.13089	7.1	5.4	-2663.68407	-6.36329	.32794
6.2	3.6	-2663.71256	-3.66351	.16849	7.4	2.2	-2663.67025	-1.26978	-.01581
6.2	3.8	-2663.71560	-4.16173	.20452	7.4	2.4	-2663.70772	-1.32686	-.01230
6.2	4.0	-2663.72049	-4.60109	.23596	7.4	2.8	-2663.72189	-1.50479	-.00053
6.2	4.2	-2663.72266	-4.95653	.26138	7.4	3.2	-2663.70168	-1.81801	.02166
6.2	4.4	-2663.71377	-5.22625	.28103	7.4	3.4	-2663.68793	-2.05259	.03861
6.2	4.6	-2663.67930	-5.42309	.29612	7.4	3.6	-2663.67460	-2.35534	.06047
6.2	4.8	-2663.59310	-5.56448	.30798	7.4	4.0	-2663.65508	-3.19054	.11934
6.4	2.4	-2663.70943	-1.47942	.00181	7.4	4.4	-2663.65137	-4.27204	.19135
6.4	2.6	-2663.72453	-1.62871	.01351	7.4	4.8	-2663.66571	-5.35503	.25890
6.4	2.8	-2663.72640	-1.83602	.02977	7.4	5.0	-2663.67757	-5.80007	.28547
6.4	3.0	-2663.72144	-2.11609	.05146	7.4	5.2	-2663.68923	-6.15574	.30626
6.4	3.2	-2663.71407	-2.47888	.07903	7.4	5.4	-2663.69595	-6.42807	.32206
6.4	3.4	-2663.70752	-2.92186	.11199	7.4	6.2	-2663.38347	-7.01047	.36000
6.4	3.6	-2663.70404	-3.42372	.14855	7.7	2.2	-2663.66955	-1.24564	-.01797
6.4	3.8	-2663.70375	-3.97874	.19820	7.7	2.4	-2663.70688	-1.29503	-.01515
6.4	4.0	-2663.70948	-4.43717	.22030	7.7	2.8	-2663.72052	-1.44404	-.00600
6.4	4.2	-2663.71576	-4.86151	.24966	7.7	3.2	-2663.69912	-1.69852	.01099
6.4	4.4	-2663.71888	-5.19986	.27299	7.7	3.4	-2663.68430	-1.88762	.02410
6.4	4.6	-2663.71051	-5.45555	.29091	7.7	3.6	-2663.66948	-2.13327	.04135
6.5	2.4	-2663.70949	-1.45922	-.00012	7.7	5.2	-2663.66183	-6.00552	.28960
6.5	2.8	-2663.72610	-1.78958	.02559	7.7	5.4	-2663.67538	-6.38906	.31121
6.5	3.2	-2663.71256	-2.38966	.07155	7.7	6.2	-2663.61680	-7.21484	.35830
6.5	3.6	-2663.70004	-3.30162	.13859	8.0	2.2	-2663.66885	-1.22298	-.02005
6.5	4.0	-2663.70315	-4.33723	.21153	8.0	2.4	-2663.70607	-1.26666	-.01772
6.5	4.4	-2663.71587	-5.16771	.26808	8.0	2.8	-2663.71928	-1.39376	-.01051
6.5	4.8	-2663.69610	-5.66988	.30273	8.0	3.2	-2663.69699	-1.60261	.00250
6.5	5.0	-2663.64024	-5.82695	.31460	8.0	3.4	-2663.68141	-1.75538	.01250
6.5	5.2	-2663.51165	-5.94291	.32431	8.0	5.2	-2663.63269	-5.69604	.26404
6.5	5.4	-2663.24107	-6.03416	.33239	8.0	5.4	-2663.64554	-6.20427	.29258
6.8	2.2	-2663.67140	-1.32617	-.01079	8.0	6.2	-2663.67717	-7.37181	.35511
6.8	2.4	-2663.70919	-1.40678	-.00505	8.2	3.4	-2663.67980	-1.68222	.00612
6.8	2.6	-2663.72384	-1.51860	.00320	8.3	2.0	-2663.59269	-1.17101	-.02371
6.8	2.8	-2663.72484	-1.67182	.01480	8.3	2.2	-2663.66817	-1.20139	-.02211
6.8	3.0	-2663.71832	-1.87945	.03064	8.3	2.4	-2663.70530	-1.24081	-.02012
6.8	3.2	-2663.70839	-2.15542	.05154	8.3	2.8	-2663.71818	-1.35149	-.01432
6.8	3.4	-2663.69802	-2.51032	.07799	8.3	3.2	-2663.69522	-1.52532	-.00432
6.8	3.6	-2663.68950	-3.07256	.11193	8.6	2.0	-2663.59208	-1.15281	.02559
6.8	3.8	-2663.68456	-3.44631	.14524	8.6	2.2	-2663.66752	-1.18091	.02416
6.8	4.0	-2663.68423	-3.98208	.18228	8.6	2.4	-2663.70457	-1.21700	.02243
6.8	4.2	-2663.68860	-4.50914	.21777	8.6	2.8	-2663.71720	-1.31535	.01763
6.8	4.4	-2663.69655	-4.98419	.24901	8.6	3.2	-2663.69373	-1.46269	.00984
6.8	4.6	-2663.70534	-5.37905	.27450	8.6	3.4	-2663.67719	-1.56482	.00408
6.8	4.8	-2663.71012	-5.68761	.29427	8.9	2.0	-2663.59150	-1.13592	.02742
6.8	5.0	-2663.70267	-5.92032	.30941	8.9	2.2	-2663.66690	-1.16195	.02615
6.8	5.2	-2663.66882	-6.09352	.32133	8.9	2.4	-2663.70390	-1.19524	.02462
6.8	5.4	-2663.58274	-6.22277	.33112	8.9	2.8	-2663.71634	-1.28403	.02057
7.1	2.0	-2663.59513	-1.24831	-.01655	8.9	3.2	-2663.69249	-1.41148	.01438
7.1	2.2	-2663.67091	-1.29624	-.01347	8.9	3.4	-2663.67565	-1.49685	.00997
7.1	2.4	-2663.70853	-1.36352	-.00901	9.2	2.2	-2663.66633	-1.14501	.02799
7.1	2.6	-2663.72287	-1.45528	-.00266	9.2	2.4	-2663.70329	-1.17070	.02659
7.1	2.8	-2663.72336	-1.57919	.00626	9.2	2.8	-2663.71557	-1.25680	.02320
7.1	3.0	-2663.71600	-1.74571	.01853	9.2	3.2	-2663.69145	-1.36913	.01818
7.1	3.2	-2663.70476	-1.96759	.03502	9.2	3.4	-2663.67438	-1.44194	.01475
7.1	3.4	-2663.69244	-2.25782	.05650					

8.6. Anhang: SCF - Punkte, Geometrie und Basissatz zu Ameisen - säure - Wasser - Formiat und Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat

Ameisensäure - Wasser - Formiat

Alle Größen sind in atomaren Einheiten angegeben (Länge: 0.5292 Å, Energie: 219476 cm⁻¹, Dipolmoment: 2.54 D). Die Koordinate R₁ bezieht sich auf die erste Brücke, R₂ auf die zweite Brücke. Beide Koordinaten werden vom zentralen Sauerstoffatom aus gemessen.

Ein Teil dieser SCF - Rechnungen wurde bereits von Dr. J. Fritsch durchgeführt (Lit.42). Kernabstände und Winkel sind im folgenden dargestellt:



R ₁	R ₂	E	μ _x	μ _y
1.81420	1.81420	-428.85941	.00000	-.92006
1.99370	1.99370	-428.89617	.00000	-.96460
2.25000	2.25000	-428.93508	.00000	-1.00966
2.50390	2.50390	-428.95931	.00000	-1.03760
2.59370	2.59370	-428.96885	.00000	-1.04500
2.79370	2.79370	-428.99476	.00000	-1.04320
2.87000	2.87000	-428.99483	.00000	-1.04300
2.99370	2.99370	-428.99495	.00000	-1.03548
3.08000	3.08000	-428.99089	.00000	-1.02893
3.19370	3.19370	-428.98866	.00000	-1.01010
3.28000	3.28000	-428.96327	.00000	-.99145
3.38000	3.38000	-428.92845	.00000	-.96728
3.48000	3.48000	-428.87081	.00000	-.93586
3.19370	2.01420	-428.99400	-3.04577	-.96543
2.79370	2.21410	-428.97647	-1.98794	-1.01291
3.28000	2.12000	-428.98849	-2.87521	-.96169
3.09000	1.93000	-428.99177	-3.12240	-.97458
3.05000	2.47000	-428.98909	-1.62483	-1.02179
3.19370	2.61370	-428.98876	-1.32797	-1.01678
2.90000	2.32000	-428.98512	-1.86552	-1.01986
2.58000	2.00000	-428.95101	-2.05791	-1.00506
3.19370	2.89370	-428.99060	-.53373	-1.02466
3.07000	2.77000	-428.99105	-.69053	-1.03569
2.91000	2.61000	-428.98798	-.86668	-1.03946
3.28000	2.40000	-428.98114	-2.10026	-.98773

R_1	R_2	E	μ_x	μ_y
3.14000	2.26000	-428.99282	-2.39930	-.99449
2.94390	2.06390	-428.99167	-2.68023	-.99861
2.99420	1.81420	-428.98430	-3.20002	-.97527
3.25000	1.85000	-428.98787	-3.33031	-.95789
3.48000	2.30000	-428.94430	-2.51965	-.94428
2.68000	2.38000	-428.96869	-1.09774	-1.03461
2.78000	2.48000	-428.97558	-1.00543	-1.03788
3.28000	2.98000	-428.98116	-.44025	-1.01356
3.38000	3.08000	-428.96123	-.35460	-.99655
3.38000	2.50000	-428.96418	-1.86139	-.98066
3.48000	3.18000	-428.92874	-.28931	-.97226
3.28000	2.70000	-428.97970	-1.14862	-1.01119
3.38000	2.80000	-428.96512	-.96258	-.99896
3.48000	2.90000	-428.93867	-.78475	-.98345
1.60000	2.79370	-428.93183	3.15394	-.98448
1.60000	2.99370	-428.95170	3.40923	-.97342
1.60000	3.19370	-428.95596	3.54679	-.95476
1.60000	3.38000	-428.93890	3.62089	-.92792

Basissatz

Die Basisfunktionen haben die Struktur

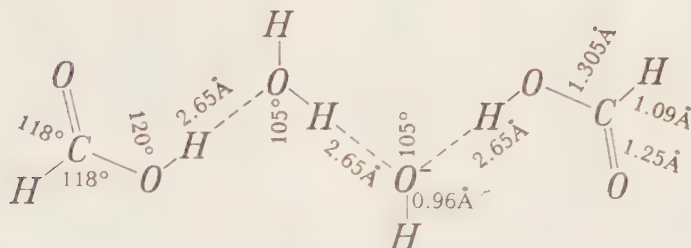
$$\varphi(x, y, z) = c \cdot \exp \{ -\eta [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2] \}$$

F ist die Nummer einer Basisfunktion, G die Nummer einer Basisfunktionsgruppe. x_0 , y_0 und z_0 sind in a.E. angegeben.

F	G	Kern	x_0	y_0	z_0	η
1	1	H	0.00000	1.81416	0.00000	1.918
2	2	H	-1.92575	-.51600	0.00000	1.918
3	3	H	1.92575	-.51600	0.00000	1.918
4	4	H	0.00000	1.81416	0.00000	.289
5	5	H	-1.92575	-.51600	0.00000	.289
6	6	H	1.92575	-.51600	0.00000	.289
7	7	H	-8.12883	.76772	0.00000	.407
8	8	H	8.12883	.76772	0.00000	.407
9	9	O	0.00000	0.00000	0.00000	74.700
10	10	O	-4.83720	-1.29612	0.00000	74.700
11	11	O	4.83720	-1.29612	0.00000	74.700
12	12	O	-5.03474	2.96273	0.00000	74.700
13	13	O	5.03474	2.96273	0.00000	74.700
14	14	O	0.00000	0.00000	0.00000	9.450
15	15	O	-4.83720	-1.29612	0.00000	9.450
16	16	O	4.83720	-1.29612	0.00000	9.450
17	17	O	-5.03474	2.96273	0.00000	9.450
18	18	O	5.03474	2.96273	0.00000	9.450
19	19	O	0.00000	0.00000	0.00000	1.200
20	20	O	-4.83720	-1.29612	0.00000	1.200
21	21	O	4.83720	-1.29612	0.00000	1.200
22	22	O	-5.03474	2.96273	0.00000	1.200
23	23	O	5.03474	2.96273	0.00000	1.200
24	24	1	.11555	0.00000	0.00000	.749
25	2	2	-.11555	0.00000	0.00000	.749

F	G	Kern	X ₀	Y ₀	Z ₀	η	
26	25	1	O	4.72165	-1.29612	0.00000	.749
27		2		4.95275	-1.29612	0.00000	.749
28	26	1	O	4.95275	-1.29612	0.00000	.749
29		2		4.72165	-1.29612	0.00000	.749
30	27	1	O	-4.91919	2.96273	0.00000	.749
31		2		-5.15029	2.96273	0.00000	.749
32	28	1	O	5.15029	2.96273	0.00000	.749
33		2		4.91919	2.96273	0.00000	.749
34	29	1	O	0.00000	.11555	0.00000	.749
35		2		0.00000	-.11555	0.00000	.749
36	30	1	O	-4.83720	-1.18057	0.00000	.749
37		2		-4.83720	-1.41167	0.00000	.749
38	31	1	O	4.83720	-1.18057	0.00000	.749
39		2		4.83720	-1.41167	0.00000	.749
40	32	1	O	-5.03474	3.07828	0.00000	.749
41		2		-5.03474	2.84718	0.00000	.749
42	33	1	O	5.03474	3.07828	0.00000	.749
43		2		5.03474	2.84718	0.00000	.749
44	34	1	O	0.00000	0.00000	.11555	.749
45		2		0.00000	0.00000	-.11555	.749
46	35	1	O	-4.83720	-1.29612	.11555	.749
47		2		-4.83720	-1.29612	-.11555	.749
48	36	1	O	4.83720	-1.29612	.11555	.749
49		2		4.83720	-1.29612	-.11555	.749
50	37	1	O	-5.03474	2.96273	.11555	.749
51		2		-5.03474	2.96273	-.11555	.749
52	38	1	O	5.03474	2.96273	.11555	.749
53		2		5.03474	2.96273	-.11555	.749
54	39	1	O	0.00000	0.00000	.37796	.070
55		2		0.00000	0.00000	-.37796	.070
56	40	1	O	-4.83720	-1.29612	.37796	.070
57		2		-4.83720	-1.29612	-.37796	.070
58	41	1	O	4.83720	-1.29612	.37796	.070
59		2		4.83720	-1.29612	-.37796	.070
60	42	1	O	-5.03474	2.96273	.37796	.070
61		2		-5.03474	2.96273	-.37796	.070
62	43	1	O	5.03474	2.96273	.37796	.070
63		2		5.03474	2.96273	-.37796	.070
64	44		C	-6.07026	.83961	0.00000	39.600
65	45		C	6.07026	.83961	0.00000	39.600
66	46		C	-6.07026	.83961	0.00000	5.000
67	47		C	6.07026	.83961	0.00000	5.000
68	48		C	-6.07026	.83961	0.00000	.634
69	49		C	6.07026	.83961	0.00000	.634
70	50	1	C	-5.90846	.83961	0.00000	.382
71		2		-6.23206	.83961	0.00000	.382
72	51	1	C	6.23206	.83961	0.00000	.382
73		2		5.90846	.83961	0.00000	.382
74	52	1	C	-6.07026	1.00141	0.00000	.382
75		2		-6.07026	.67781	0.00000	.382
76	53	1	C	6.07026	1.00141	0.00000	.382
77		2		6.07026	.67781	0.00000	.382
78	54	1	C	-6.07026	.83961	.16180	.382
79		2		-6.07026	.83961	-.16180	.382
80	55	1	C	6.07026	.83961	.16180	.382
81		2		6.07026	.83961	-.16180	.382

Energien und Dipolmomente zu Ameisensäure - Wasser - Wasser - Formiat in atomaren Einheiten (vgl. oben). Die Koordinaten R_1 , R_2 und R_3 beziehen sich auf die erste, zweite und dritte Brücke. Jede dieser Koordinaten wird vom linken Brückensauerstoffatom aus gemessen. R_1 , R_2 und R_3 sind in Prozentanteilen der Brückenlänge angegeben. Kernabstände und Winkel sind im folgenden dargestellt:



R_1	R_2	R_3	E	μ_x	μ_y
30	30	30	-500.8972	-5.0985	-.3867
30	30	35	-500.9474	-4.9026	-.2725
30	30	40	-500.9552	-4.5811	-.1026
30	30	45	-500.9469	-4.0399	.1615
30	30	50	-500.9431	-3.3446	.4869
30	30	70	-500.8783	-1.3500	1.1111
30	35	30	-500.9376	-5.0202	-.4839
30	35	35	-500.9950	-4.8144	-.3705
30	35	40	-501.0019	-4.4797	-.2010
30	35	45	-500.9975	-3.9162	.0618
30	35	50	-500.9955	-3.1987	.3810
30	35	55	-500.9940	-2.4817	.6888
30	35	60	-500.9982	-1.9139	.9154
30	35	65	-500.9895	-1.5481	1.0287
30	35	70	-500.9357	-1.3162	1.0714
30	40	30	-500.9295	-4.8827	-.6181
30	40	35	-500.9873	-4.6616	-.5072
30	40	40	-500.9955	-4.3055	-.3391
30	40	45	-500.9939	-3.7084	-.0800
30	40	50	-500.9945	-2.9568	.2268
30	40	55	-500.9969	-2.2165	.5144
30	40	60	-501.0002	-1.6394	.7180
30	40	65	-500.9975	-1.2753	.8126
30	40	70	-500.9450	-1.0439	.8420
30	45	30	-500.9008	-4.6020	-.8513
30	45	35	-500.9616	-4.3474	-.7470
30	45	40	-500.9716	-3.9481	-.5838
30	45	45	-500.9744	-3.2934	-.3333
30	45	50	-500.9779	-2.4951	-.0471
30	45	55	-500.9840	-1.7336	.2082

R_1	R_2	R_3	E	μ_x	μ_y
30	45	60	-500.9898	-1.1592	.3797
30	45	65	-500.9883	-.8096	.4523
30	50	30	-500.8676	-4.1605	-1.1967
30	50	40	-500.9447	-3.4000	-.9415
30	50	45	-500.9539	-2.6783	-.6977
30	50	50	-500.9628	-1.8403	-.4296
30	50	55	-500.9731	-1.0780	-.2037
30	50	60	-500.9832	-.5279	-.0615
30	50	65	-500.9849	-.2060	-.0063
30	50	70	-500.9360	0.0000	0.0000
35	30	35	-500.9916	-4.7805	-.2687
35	30	40	-500.9993	-4.4586	-.0988
35	30	45	-500.9912	-3.9144	.1664
35	35	30	-500.9824	-4.8910	-.4806
35	35	35	-501.0396	-4.6850	-.3672
35	35	40	-501.0467	-4.3496	-.1977
35	35	45	-501.0423	-3.7823	.0664
35	35	50	-501.0404	-3.0606	.3867
35	35	55	-501.0393	-2.3400	.6951
35	35	60	-501.0456	-1.7696	.9219
35	35	65	-501.0352	-1.4035	1.0349
35	35	70	-500.9814	-1.1711	1.0774
35	40	30	-500.9747	-4.7457	-.6164
35	40	35	-501.0325	-4.5237	-.5054
35	40	40	-501.0402	-4.1660	-.3371
35	40	45	-501.0387	-3.5638	-.0766
35	40	50	-501.0393	-2.8066	.2314
35	40	55	-501.0421	-2.0618	.5195
35	40	60	-501.0443	-1.4816	.7232
35	40	65	-501.0419	-1.1170	.8174

R ₁	R ₂	R ₃	E	μ _x	μ _y	R ₁	R ₂	R ₃	E	μ _x	μ _y
35	40	70	-500.9897	-.8850	.8467	45	35	50	-501.0090	-2.4528	.5691
35	45	35	-501.0079	-4.1937	-.7474	45	35	55	-501.0090	-1.7220	.8784
35	45	40	-501.0178	-3.7910	-.5838	45	35	65	-501.0058	-.7788	1.2157
35	45	45	-501.0210	-3.1288	-.3315	45	35	70	-500.9525	-.5455	1.2573
35	45	50	-501.0248	-2.3229	-.0439	45	40	35	-501.0034	-3.9040	-.3353
35	45	55	-501.0310	-1.5558	.2118	45	40	40	-501.0110	-3.5359	-.1648
35	45	60	-501.0370	-.9783	.3831	45	40	45	-501.0103	-2.9144	.1006
35	45	65	-501.0359	-.6284	.4554	45	40	50	-501.0119	-2.1381	.4119
35	45	70	-500.9849	-.4044	.4713	45	40	55	-501.0136	-1.3789	.7008
35	50	40	-500.9924	-3.2190	-.9406	45	40	60	-501.0168	-.7901	.9033
35	50	45	-501.0021	-2.4877	-.6943	45	40	65	-501.0152	-.4251	.9955
35	50	50	-501.0116	-1.6413	-.4242	45	40	70	-500.9636	-.1918	1.0237
35	50	55	-501.0221	-.8739	-.1974	45	45	35	-500.9980	-3.5045	-.5825
35	50	60	-501.0324	-.3215	-.0551	45	45	50	-501.0036	-1.5617	.1349
35	50	65	-501.0336	0.0000	0.0000	45	45	55	-501.0097	-.7774	.3915
40	30	30	-500.9265	-4.7870	-.3366	45	45	60	-501.0174	-.1913	.5617
40	30	35	-500.9808	-4.5913	-.2225	45	45	65	-501.0176	.1575	.6321
40	30	40	-500.9884	-4.1000	1.1111	45	50	35	-500.9604	-2.9080	-.9281
40	30	45	-500.9805	-3.7208	.2140	45	50	40	-500.9742	-2.4185	-.7624
40	30	50	-500.9773	-3.0174	.5417	45	50	45	-500.9851	-1.6535	-.5069
40	30	60	-500.9770	-1.7394	1.1034	45	50	50	-500.9962	-.7810	-.2299
40	35	30	-500.9737	-4.6902	-.4343	45	50	55	-501.0090	0.0000	0.0000
40	35	35	-501.0305	-4.4838	-.3208	50	30	50	-500.9226	-2.1024	.8972
40	35	40	-501.0375	-4.1470	-.1510	50	35	35	-500.9785	-3.5357	.0291
40	35	45	-501.0324	-3.5747	.1146	50	35	45	-500.9818	-2.5959	.4729
40	35	50	-501.0310	-2.8471	.4364	50	35	55	-500.9814	-1.1153	1.1052
40	35	55	-501.0307	-2.1212	.7458	50	35	65	-500.9789	-.1721	1.4377
40	35	60	-501.0387	-1.5470	.9729	50	40	35	-500.9760	-3.2834	-.1164
40	35	65	-501.0264	-1.1798	1.0856	50	40	40	-500.9839	-2.9047	.0564
40	35	70	-500.9729	-.9463	1.1280	50	40	45	-500.9835	-2.2684	.3248
40	40	30	-500.9653	-4.5315	-.5721	50	40	50	-500.9859	-1.4795	.6371
40	40	35	-501.0238	-4.3082	-.4609	50	40	55	-500.9891	-.7126	.9246
40	40	40	-501.0317	-3.9477	-.2922	50	40	60	-500.9929	-.1211	1.1244
40	40	45	-501.0303	-3.3384	-.0298	50	40	65	-500.9925	.2410	1.2134
40	40	50	-501.0312	-2.5730	.2799	50	40	70	-500.9408	-.4728	1.2398
40	40	55	-501.0335	-1.8212	.5689	50	45	30	-500.9005	-3.1058	-.4779
40	40	60	-501.0358	-1.2361	.7727	50	45	35	-500.9616	-2.8254	-.3689
40	40	65	-501.0338	-.8701	.8666	50	45	40	-500.9725	-2.3889	-.1988
40	40	70	-500.9820	-.6369	.8957	50	45	45	-500.9904	-1.6786	.0636
40	45	30	-500.9407	-4.2142	-.8105	50	45	50	-500.9838	-.8323	.3568
40	45	35	-501.0007	-3.9540	-.7055	50	45	55	-500.9922	-.0414	.6120
40	45	40	-501.0107	-3.5457	-.5409	50	45	60	-501.0019	.5448	.7792
40	45	45	-501.0141	-2.8727	-.2862	50	45	70	-500.9509	1.1091	.8604
40	45	50	-501.0183	-2.0554	.0034	50	50	40	-500.9588	-1.6662	-.5410
40	45	55	-501.0250	-1.2796	.2601	50	50	50	-500.9827	0.0000	0.0000
40	45	60	-501.0306	-.6966	.4315	55	30	40	-500.8986	-2.6941	.5956
40	45	65	-501.0312	-.3455	.5033	60	35	50	-500.9207	-.3331	1.4088
40	45	70	-500.9805	-.1205	.5191	60	40	50	-500.9354	.1389	1.2249
40	50	40	-500.9880	-2.9367	-.8944	60	45	50	-500.9449	.8574	.9113
40	50	45	-500.9981	-2.1915	-.6445	60	50	30	-500.8438	-.8788	-.2851
40	50	50	-501.0073	-1.3323	-.3714	60	50	40	-500.9279	0.0000	0.0000
40	50	55	-501.0209	-.5566	-.1429	65	30	35	-500.8150	-1.7497	.9946
40	50	60	-501.0309	0.0000	0.0000	65	30	65	-500.8139	1.5498	2.4086
45	30	35	-500.9566	-4.2458	-.0965	65	35	35	-500.8834	-1.4931	.8726
45	30	40	-500.9642	-3.9199	.0745	65	35	65	-500.8963	1.9071	2.2296
45	30	45	-500.9567	-3.3654	.3432	65	40	35	-500.8926	-1.1483	.6834
45	35	30	-500.9512	-4.3208	-.3079	65	40	65	-500.9234	2.4016	1.9480
45	35	35	-501.0081	-4.1107	-.1933	65	45	35	-500.8935	-.6252	.3768
45	35	40	-501.0152	-3.7689	-.0221	65	45	65	-500.9493	3.0476	1.5304
45	35	45	-501.0106	-3.1881	.2460	70	50	30	-500.7555	0.0000	0.0000

8.7. Anhang: Programm zu Kap. (3.1) (Numerov - Algorithmus)

```
001      PROGRAM EXP3 (INPUT,OUTPUT,OUT,ZZZG67,  
002      F          TAPE5=INPUT,TAPE6=OUTPUT,TAPE7=OUT,TAPE67=ZZZG67)  
003 *  
004 CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC  
005 CC  
006 CC LOESUNG DER EINDIMENSIONALEN STATIONAEREN SCHROEDINGERGLEICHUNG MIT DEM CC  
007 CC NUMEROV-ALGORITHMUS. DIE ENERGIE E IST INPUTPARAMETER. DIE EIGENWERTE CC  
008 CC WERDEN ITERATIV ERMITTELT. ZWEI RANDBEDINGUNGEN WERDEN AUF EINER SEITE CC  
009 CC VORGEZEHN. DIE RANDBEDINGUNGEN AUF DER ANDEREN SEITE WERDEN OPTIMIER CC  
010 CC (BETRAGSMAESSIG KLEINSTER FUNKTIONSWERT).  
011 CC POTENTIALE SIND OHNE AENDERUNGEN IM HAUPTPROGRAMM UEBER DAS FUNCTION- CC  
012 CC INTERPROGRAMM POT(X) EINGEBBAR.  
013 CC-----CC  
014 CC  
015 CC KONSTANTEN  
016 CC-----CC  
017 CC ENERG      ENERGIE-UMRECHNUNGSFAKTOR (ATOMARE EINHEITUNG ENERG=1) CC  
018 CC PROTEL      MASSE-UMRECHNUNGSFAKTOR (PROTONENMASSEN PROTEL=1836.1) CC  
019 CC EFELD      UMRECHNUNGSFAKTOR ELEKTRISCHES FELD A.E.-V/CM CC  
020 CC MPUNKT      MAXIMALE ZAHL DER STUETZSTELLEN CC  
021 CC MPLOT      MAXIMALE ZAHL DER STUETZSTELLEN FUER PLOT CC  
022 CC-----CC  
023 CC  
024 CC INPUT-VARIABLEN  
025 CC-----CC  
026 CC STEUER (CHARACTER) FALLS ' ' ==> KEINE GRAPHIK, KEINE DIPOLMOMENTE CC  
027 CC FALLS 'PLOT' ==> PLOT VON POTENTIAL, WELLENFUNK- CC  
028 CC TIONEN UND ENERGIEEN  
029 CC FALLS 'DIP' ==> DIPOLMOMENT CC  
030 CC TEXT (CHARACTER) ZUR EIGENEN DOKUMENTATION CC  
031 CC NRMAX      MAXIMALE ZAHL DER ENERGIEN E CC  
032 CC MAXNIV     ZAHL DER ZU BERECHNENDEN EIGENWERTE CC  
033 CC NIVMIN     NUMMER (=ZAHL DER NULLSTELLEN) DES UNTERSTEN ZU CC  
034 CC BERECHNENDEN EIGENWERTES CC  
035 CC DE         FALLS ABS(E(I+1)-E(I)) < DE ==> ITERATION BEENDET CC  
036 CC EMIN,EMAX  MINIMALE UND MAXIMALE ENERGIE CC  
037 CC ESCHR      SCHRITTWEITE E(I+1)-E(I), BEVOR DIE ITERATION BEGINNT CC  
038 CC XMIN,XMAX  MINIMALER UND MAXIMALER ABSZISSENWERT ZU Y(X) CC  
039 CC Y1,STEIG   RANDBEDINGUNGEN Y1 = Y(XMIN), Y1' = Y'(XMIN) = STEIG CC  
040 CC NMAX      ZAHL DER ZWISCHEN XMIN UND XMAX LIEGENDEN STUETZSTELLEN CC  
041 CC NIN        NMAX/NIN IST DIE ZAHL DER STUETZSTELLEN BEI DER BERECHNUNG CC  
042 CC DES DIPOLMOMENTES SOWIE BEIM PLOTTEN VON Y(X) CC  
043 CC XMASSE     MASSE (FUER PROTEL=1 IN ATOMAREN EINHEITEN) CC  
044 CC YMIN,YMAX  NUR FUER PLOT MINIMALER UND MAXIMALER POTENTIALWERT IN DER CC  
045 CC ZEICHNUNG  
046 CC YSTR      NUR FUER PLOT STRECKFAKTOR DER ZU PLOTTENDEN WELLENFUNKTION CC  
047 CC XDIP      LEGT RECHTEN INTEGRATIONSRAND BEI DER BERECHNUNG DES CC  
048 CC DIPOLMOMENTES FEST (XDIP=1 ==> INTEGRATIONSGRENZE XMAX) CC  
049 CC AO...NO    KONSTANTEN (IM COMMON-BLOCK) ZUR BERECHNUNG DES POTENTIALS CC  
050 CC IM FUNCTION-INTERPROGRAMM POT(X)  
051 CC-----CC  
052 CC  
053 CC ANDERE WICHTIGE VARIABLEN  
054 CC-----CC  
055 CC POT      FUNCTION-INTERPROGRAMM ZUR BERECHNUNG DES POTENTIALS CC  
056 CC X        ABSZISSENWERT IM NUMEROV-ALGORITHMUS CC  
057 CC Y        FUNKTIONSWERT IM NUMEROV-ALGORITHMUS CC  
058 CC EN       ENERGIEPUNKTE, ZU DENEN Y BERECHNET WURDE CC  
059 CC ABW      LETZTER FUNKTIONSWERT (ABWEICHUNG VOM IDEALEN WERT Y=0) CC  
060 CC XINT     DIPOLMOMENT CC  
061 CC-----CC  
062 CC  
063 CC BIBLIOTHEKEN  NAGF5,GRAPHF5  
064 CC-----CC
```

```
066 CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC CC
```

```
*  
068 PARAMETER (ENERG=1.00000, PROTEL=1.0000, EFELD=5.142E9,  
069 F MPUNKT=2000,MPLLOT=500, NPMAX=30, NRM=100,NIVM=20,  
070 F LAK=NPMAX+4,LWRK=6*NPMAX+16)  
071 DIMENSION Y(MPUNKT), UO(MPUNKT),U(MPUNKT), XP(MPLOTT),YP(MPLOTT),  
072 F EN(NPMAX),ABW(NPMAX),  
073 F WRK(LWRK), EGRENZ(NRM),AGRENZ(NRM),NGRENZ(NRM),  
074 F EGMIN(ODNIVM),EGMAX(ODNIVM), AGMIN(ODNIVM),  
075 F AGMAX(ODNIVM), NGMIN(ODNIVM),NGMAX(ODNIVM)  
076 DOUBLE PRECISION X,Y,UO,U,E  
077 CHARACTER STEUER*4, TEXT*70  
078 COMMON /CFUNC/ NE4,A(KLAK),COEFF(LAK)  
079 COMMON AO,BO,F0,D0,E0, NO ,A,B,C,XE,DELT  
080 EXTERNAL FUNC  
081 *  
082 READ (5,*) STEUER, TEXT, NRMAX,MAXNIV,NIVMIN, DE, Emin,EMax,ESCHR  
083 READ (5,*) XMIN,XMAX, Y1,STEIG, NMAX,NIN  
084 READ (5,*) XMASSE, YMIN,YMAX, YSTR, XDIP  
085 READ (5,*) AO,BO,F0,D0,E0, NO  
086 *  
087 WRITE (6,'(IX,A)') TEXT  
088 WRITE (6,'(IX, A,F6.2,2X, A,F6.2,2X, A,I4.2X, A,I3)')  
089 F 'XMIN = ',XMIN, 'XMAX = ',XMAX, 'NMAX = ',NMAX,  
090 F 'NIN = ',NIN  
091 WRITE (6,'(IX, A,E8.2E2,2X, A,E8.2E2,2X, A,F6.2)')  
092 F 'Y1 = ',Y1, 'STEIG = ',STEIG, 'XMASSE = ',XMASSE  
093 *  
094 C DIE FOLGENDEN 12 ZEILEN NUR BEI POTENTIAL 4  
095 C A = .19125  
096 C B = -.0856  
097 C C = .00958  
098 C XE = SQRT (-B/(2.*A))  
099 C DELT = 2.*XE  
100 C BEI INPUVD AO IN CM-1, BO = HALBWERTSBREITE DER GAUSSFUNKTION IN A  
101 C AO = AO/219476.  
102 C BO = BO/SQRT(LOG(2.)).5292  
103 C BO = 1./(BO*BO)  
104 C EO = EO/EFELD  
105 C NO = NO - 2  
106 C XMAX = XMAX + NO*DELT  
107 *  
108 EMINAT = Emin/ENERG  
109 EMAXAT = EMax/ENERG  
110 ESCHAT = ESCHR/ENERG  
111 DEAT = DE/ENERG  
112 XMAT = XMASSE*PROTEL  
113 NMAX2 = NMAX-2  
114 *  
115 C GRENZENENERGIEN, ZWISCHEN DENEN DIE GESUCHTEN EIGENWERTE LIEGEN  
116 DELTA = (XMAX-XMIN)/NMAX  
117 Y2 = Y1 + STEIG*DELTA  
118 H22M = DELTA*DELTA*2.*XMAT  
119 *  
120 C KOEFFIZIENTEN FUER NUMEROV-ALGORITHMUS  
121 CO = H22M/12.  
122 C1 = 10.*CO  
123 C2 = CO  
124 *  
125 X = XMIN - DELTA  
126 DO 22 I=1,NMAX  
127 X = X + DELTA  
128 22 UO(I) = POT(X)
```

```

129 *
130 IF (STEUER.EQ.'PLOT') GOTO 19
131 *
132 E = EMINAT
133 NRNIV = NIVMIN
134 IHALB = 0
135 *
136 DO 3 NR=1,NRMAX
137 Y(1) = Y1
138 Y(2) = Y2
139 DO 23 I=1,NMAX
140 23 U(I) = U0(I) - E
141 DO 12 I=1,NMAX2
142 C NUMEROV-ALGORITHMUS
143 C<= Y(NMAX) = Y1
144 C<= Y(NMAX-1) = Y2
145 C<= DO 12 I=NMAX,3,-1
146 C<= I1 = I-1
147 C<= I2 = I-2
148 I1 = I+1
149 I2 = I+2
150 Y(I2) = (2.+C1*U(I1))*Y(I1) - (1.-C0*U(I))*Y(I)
151 12 Y(I2) = Y(I2) / (1.-C2*U(I2))
152 *
153 C ZAHL DER NULLSTELLEN
154 NULLST = 0
155 DO 18 I=2,NMAX
156 IF (Y(I)*Y(I-1).LT.0.) NULLST = NULLST + 1
157 18 CONTINUE
158 *
159 C ENERGIE, ABWEICHUNG, ZAHL DER NULLSTELLEN
160 EGRENZ(NR) = E
161 AGRENZ(NR) = Y(NMAX)
162 C<= AGRENZ(NR) = Y(1)
163 NGRENZ(NR) = NULLST
164 WRITE (6,'(1X,A,F14.8,2X,A,E12.5E3,I4)')
165 F 'EN = ',E*ENERG, 'ABW = ',AGRENZ(NR), NULLST
166 *
167 C ERMITTLUNG DER ENERGIE E, DEREN WELLENFUNKTION NRNIV NULLSTELLEN HAT
168 IF (NULLST.EQ.NRNIV) THEN
169 IHALB = 0
170 IF (NRNIV.EQ.NIVMIN+MAXNIV) GOTO 9
171 NRNIV = NRNIV + 1
172 E = E + ESCHAT
173 ELSE IF (NULLST.LT.NRNIV) THEN
174 IF (IHAB.NE.0) IHALB = IHALB + 1
175 E = E + ESCHAT*2.**(-IHAB)
176 ELSE
177 IF (NR.EQ.1 .AND. NULLST.GT.NIVMIN) STOP 'EMIN ZU GROSS'
178 IHALB = IHALB + 1
179 E = E - ESCHAT*2.**(-IHAB)
180 END IF
181 IF (E.GT.EMAXAT) STOP 'EMAX'
182 3 CONTINUE
183 STOP 'NRMAX'
184 9 WRITE (6,'(/)')
185 *
186 C ORDNEN DER ENERGIEN UND ZUGEOERIGEN ABWEICHUNGEN
187 DO 13 I=2,NR
188 DO 13 J=1,I-1
189 IF (EGRENZ(I).LT.EGRENZ(J)) THEN
190 EE = EGRENZ(I)
191 EGRENZ(I) = EGRENZ(J)
192 EGRENZ(J) = EE

```

```

193      AA = AGRENZ(I)
194      AGRENZ(I) = AGRENZ(J)
195      AGRENZ(J) = AA
196      NN = NGRENZ(I)
197      NGRENZ(I) = NGRENZ(J)
198      NGRENZ(J) = NN
199      END IF
200 13 CONTINUE
201 *
202 C      AUSWAHL DER UNTEREN GRENZENERGIE FUER DIE MAXNIV NIVEAUS
203      DO 14 NRNIV=NIVMIN,NIVMIN+MAXNIV-1
204      DO 14 J=1,NR
205      IF (NGRENZ(J).EQ.NRNIV) THEN
206      EGMIN(NRNIV) = EGRENZ(J)
207      AGMIN(NRNIV) = AGRENZ(J)
208      NGMIN(NRNIV) = NGRENZ(J)
209      END IF
210 14 CONTINUE
211 C      AUSWAHL DER OBEREN GRENZENERGIE FUER DIE MAXNIV NIVEAUS
212      DO 15 NRNIV=NIVMIN,NIVMIN+MAXNIV-1
213      DO 15 J=NR,1,-1
214      IF (NGRENZ(J).EQ.NRNIV+1) THEN
215      EGMAX(NRNIV) = EGRENZ(J)
216      AGMAX(NRNIV) = AGRENZ(J)
217      NGMAX(NRNIV) = NGRENZ(J)
218      END IF
219 15 CONTINUE
220 *
221 19 IF (STEUER.EQ.'PLOT') THEN
222      XR = XMIN + .05*(XMAX-XMIN)
223      YW = YMAX-YMIN
224      CALL SHEET (1,250,180)
225      CALL WINDOW (0,250, 0,180)
226      CALL FRAME
227      CALL USCALE (XMIN,XMAX,0, YMIN,YMAX,0)
228 *
229 C      NULLINIE MIT MASSSTAB
230      CALL MOVETO (XMIN,0)
231      CALL DRAWTO (XMAX,0)
232 *
233 C      TEXT
234      CALL SIZE (3.0)
235      CALL SETEXT ('L','M',0)
236      CALL MOVETO (XR,YMIN+.15*YW)
237      WRITE (67,'(1X,A)') TEXT
238      CALL MOVETO (XR,YMIN+.10*YW)
239 C      WRITE (67,'(A,3F14.6)') 'EMIN,EMAX,ESCHR = ', EMIN,EMAX,ESCHR
240 C      CALL MOVETO (XR,YMIN+.09*YW)
241 C      WRITE (67,'(A,2F14.8,1X,2I5)') 'XMIN,XMAX, NMAX,NIN = ',
242 C      F      XMIN,XMAX, NMAX,NIN
243 C      CALL MOVETO (XR,YMIN+.06*YW)
244 C      WRITE (67,'(A,2F14.8)') 'Y1,STEIG = ', Y1,STEIG
245 *
246      WRITE (67,'(A,F14.8, 2(2X,A,F5.2), 2X,A,I5)')
247      F      'ENERGY = ',EMIN, 'XMIN = ',XMIN,
248      F      'XMAX = ',XMAX, 'NMAX = ',NMAX
249 C      POTENTIAL
250      XSCHR = (XMAX-XMIN)/199.
251      DO 4 IP=1,200
252      XP(IP) = XMIN + (IP-1)*XSCHR
253      4 YP(IP) = POT(XP(IP))
254      CALL CURVE (1,200, XP,YP, 'DSPLN1')
255      END IF
256 *

```

```

257 EPS = DEAT/10.
258 E = EMINAT-ESCHAT
259 NIV = 0
260 NENIV = 2
261 *
262 C EIGENWERTE E UND EIGENFUNKTIONEN YP
263 DO 1 NR=1,NRMAX
264 *
265 C ERMITTLUNG DES NAECHSTEN E
266 C NR = NUMMER DER ENERGIE E
267 C NE = ZAHL DER EN'S FUER KUBISCHEN SPLINE
268 C NENIV = ZAHL DER ENERGIEN FUER AKTUELLES NIVEAU
269 C IFQ = 0 D KEINE UOORDNUNG VON ABW
270 C IFQ = I D UOORDNUNG AB ABW(I)
271 *
272 IF (STEUER.EQ.'PLOT') THEN
273 E = E + ESCHAT
274 NE = 1
275 IFQ = 0
276 GOTO 17
277 END IF
278 *
279 NENIV = NENIV + 1
280 IF (NENIV.LE.3) THEN
281 EN(1) = EGMIN(NIVMIN+NIV)
282 ABW(1) = AGMIN(NIVMIN+NIV)
283 EN(3) = EGMAX(NIVMIN+NIV)
284 ABW(2) = AGMAX(NIVMIN+NIV)
285 WRITE (6, '(1X,A,F14.8,2X,A,E12.5E3,I4)')
286 F 'EN = ',EN(1)*ENERG, 'ABW = ',ABW(1), NGMIN(NIVMIN+NIV)
287 WRITE (6, '(1X,A,F14.8,2X,A,E12.5E3,I4)')
288 F 'EN = ',EN(3)*ENERG, 'ABW = ',ABW(2), NGMAX(NIVMIN+NIV)
289 EN(2) = .5*(EN(1)+EN(3))
290 E = EN(2)
291 EALT = E
292 IFQ = 2
293 NE = 3
294 END IF
295 IF (NENIV.EQ.4) THEN
296 IF (ABW(1)*ABW(2).LE.0) THEN
297 E = .5*(EN(1)+EN(2))
298 EN(4) = EN(3)
299 EN(3) = EN(2)
300 EN(2) = E
301 IFQ = 2
302 ELSE
303 E = .5*(EN(2)+EN(3))
304 EN(4) = EN(3)
305 EN(3) = E
306 IFQ = 3
307 END IF
308 EALT = E
309 NE = 4
310 NE4 = NE + 4
311 END IF
312 *
313 IF (NENIV.GE.5) THEN
314 CALL E01BAF (NE,EN,ABW,AK,COEFF,LAK,WRK,LWRK,IFAIL)
315 CALL COSADF (EN(1),EN(NE), EPS,0, FUNC,E, IFAIL)
316 *
317 C EINSORTIEREN VON E IN EN(I). (NEUER ABSZISSENWERT E=EN(IFQ))
318 NEALT = NE
319 NE = NE+1
320 NE4 = NE4+1

```

```

321      IF (E.GT.EN(NEALT)) EN(NE) = E
322      DO 31 I=1,NEALT
323      IF (E.LT.EN(I)) THEN
324          DO 32 J=NE,I+1,-1
325      32      EN(J) = EN(J-1)
326          EN(I) = E
327          IFQ = I
328          GOTO 33
329      END IF
330      31      CONTINUE
331  *
332      33      CONTINUE
333      IF (ABS(E-EALT).LT.DEAT) THEN
334  C      ENERGIEMINIMUM GEFUNDEN
335      IF (STEUER.EQ.'DIP') THEN
336  C      DIPOLMOMENT
337          IP1 = 0
338          DO 26 I=1,NMAX,NIN
339              IP1 = IP1+1
340              XP(IP1) = XMIN + (I-1)*DELTA
341      26      YP(IP1) = Y(I)
342  *
343          DO 27 K=IP1-1,1,-1
344              IF (ABS(YP(K)).GT.ABS(YP(K+1))) GOTO 28
345      27      CONTINUE
346      28      IP1 = K
347              IF (IP1.EQ.IP1/2*2) IP1 = IP1-1
348              YP2 = YP(1)*YP(1)
349              XNORM = YP2
350              XINT = YP2 * XP(1)
351              DO 36 IP=2,IP1-1
352                  YP2 = YP(IP)*YP(IP)
353                  DXNORM = 2.*YP2
354                  DXINT = 2.*YP2*XP(IP)
355              IF (IP.EQ.IP/2*2) THEN
356                  DXNORM = 2.*DXNORM
357                  DXINT = 2.*DXINT
358              END IF
359              XNORM = XNORM + DXNORM
360      36      XINT = XINT + DXINT
361              YP2 = YP(IP1)*YP(IP1)
362              XNORM = XNORM + YP2
363              XINT = XINT + YP2*XP(IP1)
364              XNORM = (XP(IP1)-XP(1))/(3*IP1-3)*XNORM
365              XINT = (XP(IP1)-XP(1))/(3*IP1-3)*XINT/XNORM
366              WRITE (7,'(1X,F14.8, 2X,F10.5)') E*ENERG,XINT
367      END IF
368  *
369      WRITE (6,'(1X,A,F14.8, 2X,A,F10.5)')
370  F      'EN = ',E*ENERG, 'DIP = ',XINT
371  *
372      NENIV = 2
373      NE4 = NENIV + 4
374      NIV = NIV+1
375      IF (NIV.EQ.MAXNIV) STOP 'MAXNIV'
376      GOTO 1
377      END IF
378      EALT = E
379      END IF
380  *
381      17 IF (E.GT.EMAXAT) STOP 'EMAX'
382  *
383      Y(1) = Y1
384      Y(2) = Y2

```

```

385      DO 7 I=1,NMAX
386      7 U(I) = UO(I) - E
387      DO 2 I=1,NMAX2
388 C      NUMEROV-ALGORITHMUS
389 C<== Y(NMAX) = Y1
390 C<== Y(NMAX-1) = Y2
391 C<== DO 2 I=NMAX,3,-1
392 C<== I1 = I-1
393 C<== I2 = I-2
394      I1 = I+1
395      I2 = I+2
396      Y(I2) = (2.+C1*U(I1))*Y(I1) - (1.-CO*U(I1))*Y(I)
397      2 Y(I2) = Y(I2) / (1.-C2*U(I2))
398 *
399      IF (STEUER.NE.' ') THEN
400 C      ZAHL NULLST DER NULLST
401      NULLST = 0
402      DO 8 I=2,XDIP*IP1
403      IF (YP(I)*YP(I-1).LT.0.) NULLST = NULLST + 1
404      8 CONTINUE
405      END IF
406 *
407 C      ABWEICHUNG = LETZTER FUNKTIONSWERT
408      ABW(NE) = Y(NMAX)
409 C<== ABW(NE) = Y(1)
410      ABW1 = ABW(NE)
411      IF (IFQ.NE.0) THEN
412      DO 6 J=NE,IFQ+1,-1
413      6 ABW(J) = ABW(J-1)
414      ABW(IFQ) = ABW1
415      END IF
416      WRITE (6, '(1X,A,F14.8,2X,A,E12.5E3,I4)')
417      F 'EN = ',E*ENERG, 'ABW = ',ABW1, NULLST
418 *
419      IF (STEUER.EQ.'PLOT') THEN
420      IP1 = 0
421      DO 25 I=1,NMAX,NIN
422      IP1 = IP1+1
423      XP(IP1) = XMIN + (I-1)*DELTA
424      25 YP(IP1) = Y(I)
425 *
426      CALL MOVETO (XMIN,E)
427      CALL DRAWTO (XMAX,E)
428 *
429 C      DO 38 I=1,IP1
430 C      38 WRITE (6, '(1X,F15.12, 2X,E34.28E2)') XP(I),YP(I)
431 *
432      YMAX = 0.
433      DO 35 I=.25*IP1,.75*IP1
434      IF (ABS(YP(I)).GT.YMAX) YMAX = ABS(YP(I))
435      35 CONTINUE
436      DO 34 I=1,IP1
437      34 YP(I) = YP(I)/YMAX*YSTR + E
438      CALL CURVE (1,IP1, XP,YP, 'DSPLN1')
439      END IF
440      1 CONTINUE
441 *
442      STOP 'NRMAX'
443      END
444      *****
445      FUNCTION FUNC(X)
446      PARAMETER (NPMAX=30,LAK=NPMAX+4)
447      COMMON /CFUNC/ NE4,AK(LAK),COEFF(LAK)
448      CALL E02BBF (NE4,AK,COEFF,X,FUNC,IFAIL)

```

```

449      RETURN
450      END
451      *****
452      FUNCTION POT(X)
453      *
454      COMMON A0,B0,F0,D0,E0, NO, A,B,C, XE,DELT
455      *
456      C      POTENTIAL      HARMONISCHER OSZILLATOR
457      POT = .5*X*X
458      *
459      C      POTENTIAL      OSZILLATORPOTENTIAL MIT NO MINIMAS
460      X1 = ABS(X)
461      IF (X1.GE.NO*A0)      THEN
462      X1 = X1 - NO*A0 + A0
463      POT = .5 * X1 * X1
464      RETURN
465      END IF
466      DO 1 I=2,NO,2
467      IF (X1.GE.(I-2)*A0 .AND. X1.LE.I*A0)      THEN
468      X1 = X1 - I*A0 + A0
469      POT = .5 * X1 * X1
470      RETURN
471      END IF
472      1 CONTINUE
473      *
474      C      POTENTIAL 3      H5O2+
475      X2 = X*X
476      X4 = X2*X2
477      POT = .00958 - .08560*X2 + .19125*X4
478      F      - 1.863*A0*X + .52*A0*X2*X
479      *
480      C      POTENTIAL 4      NO ZUSAETZLICHE MINIMA ZUM POTENTIAL VON H5O2+
481      DO 1 I=0,NO
482      D = I*DELT
483      IF (X.LE.XE+D)      THEN
484      X2 = (X-D)*(X-D)
485      X4 = X2*X2
486      POT = A*X4 + B*X2 + C
487      GOTO 2
488      END IF
489      1 CONTINUE
490      2 IF (X.GT.XE+NO*DELT)      THEN
491      D = NO*DELT
492      X2 = (X-D)*(X-D)
493      X4 = X2*X2
494      POT = A*X4 + B*X2 + C
495      END IF
496      XEXP = X - (XE+FO*DELT)
497      POT = POT + A0*EXP(-B0*XEXP*XEXP) - 1.863*E0*X
498      *
499      C      POTENTIAL      X**100
500      X2 = X*X
501      X4 = X2*X2
502      X8 = X4*X4
503      X16 = X8*X8
504      X32 = X16*X16
505      POT = X32*X32*X32*X4
506      POT = X*X * X2*X2 * X3*X3
507      *
508      C      POTENTIAL      RADIALANTEIL WASSERSTOFFATOM      (PROTEL=1,ENERG=1)
509      POT = -1./X + .5*NO*(NO+1)/(X*X)
510      *
511      C      POTENTIAL 7      MORSE
512      E1 = 1 - EXP(-X)

```

```
513 C   POT = A0*E1*E1
514 *
515 C   POTENTIAL 8  PROTON-NEUTRON-WECHSELWIRKUNG
516 C   POT = -1201600. * EXP(-X/.000041194)
517 *
518     RETURN
519     END
```

8.8. Anhang: Programm zu Kap. (3.2) (analytische Integration)

[illegible]

```

0065 F      MATIXL=MATIX*(MATIX+1)/2, MATIYL=MATIY*(MATIY+1)/2,
0066 F      NXL=21, NYL=18, NPLT=30, MAXHER=30, MAT1=MAX(MATIX,MATIY),
0067 F      NA=2*MAXHER+NKGR, VX0=6., VY0=3., KL2DIP=20, KL2UW=10,
0068 F      PROTEL=1836.1, EFELD=5.142E9, ALAENG=.5292E-8,
0069 F      DP=2.54156, ENERG=219476., TEMP=.00031691,
0070 F      EDIFF=1./EFELD, POL=ALAENG**3,
0071 F      SQRTPI=1.772453850906, FMAX=.01)
0072 *
0073 F      DIMENSION A(ODNA), AEIG(4), AH(ODMAXHER,ODMAXHER),
0074 F      AHC(ODMATIX,ODMAXHER),ALPH(KL2DIP),
0075 F      ALPHXX(4),ALPHXY(4),ALPHYX(4),ALPHY(4),
0076 F      AVH(MAT1,ODMAXHER),
0077 F      BIN(ODMAXHER,ODMAXHER), C(4), C1(MATIX), DET(4),
0078 F      DI(KL2DIP), DIP(2,MAT2,MAT2), DIPMUE(2,3,4),
0079 F      DIPOL(2,KL2DIP,KL2DIP),
0080 F      D1(ODMAXHER,OD15), D2(OD15), EN(KL2DIP), EPS(MAT2),
0081 F      EPSC(MAT2,MAT2), EQUER(2,3,4), EX(4), EY(4),EY1(OD50),
0082 F      FAK(ODMAXHER),F1(ODNA),F2(OPNA),H(MAT2,MAT2),
0083 F      IXGRAD(MATIX),IYGRAD(MATIY),
0084 F      NRIX(ODMATIX),NRYMIN(ODMATIX),NRYMAX(ODMATIX),:B
0085 F      NB(KL2DIP), NP(KL2DIP), NPB(KL2DIP),
0086 F      NVFX(OD10),NVFY(OD10),
0087 F      NPSI(MAT2), NRX(MAT2), NRY(MAT2), NULLZ(MAT2,2),
0088 F      N1EPSC(KL2DIP),N2EPSC(KL2DIP),N3EPSC(KL2DIP),
0089 F      OMX(MATIX), OMY(MATIY), P(OD50),
0090 F      PHI(MATIX,22),PHIY(MATIY,19),
0091 F      PHI2X(MATIX,22),PHI2Y(MATIY,19), POLXX(4),
0092 F      S(MAT2,MAT2), TX(MATIX,MATIX), TY(MATIY,MATIY)
0093 F      DIMENSION UMX(NXL,NYL,ODNXGR,ODNYGR),
0094 F      UMY(NXL,NYL,ODNXGR,ODNYGR),
0095 F      V(NXL,NYL,ODNXGR,ODNYGR),
0096 F      VX(MATIX), VY(MATIY), WORK1(MAT2),WORK2(MAT2),
0097 F      X(NXL,ODNXGR,MATIXL), XLIM(30), XP(NPLOT),
0098 F      XO(2), X1(2), X2(MATIX,MATIX),
0099 F      Y(NYL,ODNYGR,MATIYL), YLIM(30), YP(NPLOT),
0100 F      YO(2), Y1(2), Y2(MATIX,MATIX), ZP(NPLOT,NPLOT),
0101 F      ZUS(4)
0102 F      COMMON VF(NXL,NYL,ODNXGR,ODNYGR), NXGRAD,NYGRAD, IXLIM,IYLIM
0103 F      CHARACTER TEXT*62,YEIN*7,ZDIPOL*12,NRFUNK,PLOT*4,
0104 F      Z1*70,Z2*70,Z3*70,Z4*70,Z5*70
0105 F      DOUBLE PRECISION AH,AHC,AVH,A, C1,C2,C3,C4, E1,E2,EY1, F1,F2,F3
0106 F      EQUIVALENCE (H,XP),(EPSC,YP),(S,DIPOL,ZP)
0107 *
0108 F      READ (4,*) TEXT
0109 F      READ (4,*) XMASSE,YMASSE, KL2,KL1X,KL1Y, NXGRAD,NYGRAD
0110 F      READ (4,*) NXLIM,NYLIM
0111 F      READ (4,*) (XLIM(I), I=1,NXLIM)
0112 F      READ (4,*) (YLIM(I), I=1,NYLIM)
0113 F      DO 11 IXLIM=1,NXLIM-1
0114 F      DO 11 IYLIM=1,NYLIM-1
0115 F 11 READ (5,*) ((V(IXLIM,IYLIM,I,J), I=0,NXGRAD), J=0,NYGRAD)
0116 C DO 12 IXLIM=1,NXLIM-1
0117 C DO 12 IYLIM=1,NYLIM-1
0118 C 12 READ (5,*) ((UMX(IXLIM,IYLIM,I,J), I=0,NXGRAD), J=0,NYGRAD)
0119 C DO 13 IXLIM=1,NXLIM-1
0120 C DO 13 IYLIM=1,NYLIM-1
0121 C 13 READ (5,*) ((UMY(IXLIM,IYLIM,I,J), I=0,NXGRAD), J=0,NYGRAD)
0122 F      READ (4,*) FXMIN,FXSCHR,IFXMAX, FYMIN,FYSCHR,IFYMAX
0123 F      READ (4,*) (N, IXGRAD(I),OMX(I),VX(I), I=1,KL1X)
0124 F      READ (4,*) (N, IYGRAD(I),OMY(I),VY(I), I=1,KL1Y)
0125 F      READ (4,*) NVGX, (NVFX(IVG), IVG=1,NVGX)
0126 F      NVFX(0) = 0
0127 F      READ (4,*) NVGY, (NVFY(IVG), IVG=1,NVGY)
0128 F      NVFY(0) = 0

```

```

0129      READ (4,*) YEIN,NRFUNK,ZDIPOL,PLOT
0130      IF (YEIN.EQ.'YGESAMT') THEN
0131          READ (4,*) (NRX(I),NRYMIN(I),NRYMAX(I), I=1,KL1X)
0132          J=0
0133          DO 401 I=1,KL1X
0134              DO 401 K=NRYMIN(I),NRYMAX(I)
0135                  J=J+1
0136                  NRX(J) = NRX(I)
0137      401      NRY(J) = K
0138      END IF
0139      IF (YEIN.EQ.'YEINZEL') READ (4,*) (NRX(I),NRY(I), I=1,KL2)
0140      IF (NRFUNK.EQ.'A' .OR. NRFUNK.EQ.'G' .OR. NRFUNK.EQ.'E') THEN
0141          READ (4,*) NSCHLF, XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
0142          DO 409 K=1,KL2
0143      409      NPSI(K) = 0
0144      END IF
0145      IF (NRFUNK.EQ.'A') THEN
0146          DO 410 K=1,KL2
0147      410      NPSI(K) = 1
0148      END IF
0149      IF (NRFUNK.EQ.'G') THEN
0150          READ (4,*) NPSI1,NPSI2
0151          DO 411 K=NPSI1,NPSI2
0152      411      NPSI(K) = 1
0153      END IF
0154      IF (NRFUNK.EQ.'E') THEN
0155          READ (4,*) NPSI3
0156          READ (4,*) (NPSI(K), K=1,NPSI3)
0157      END IF
0158      *
0159          DO 14 IXLIM=1,NXLIM
0160      14      XLIM(IXLIM) = XLIM(IXLIM)-VX0
0161          DO 15 IYLIM=1,NYLIM
0162      15      YLIM(IYLIM) = YLIM(IYLIM)-VY0
0163      *
0164      C      UEBERSCHRIFT FUER OUT
0165          WRITE (7, '(1X,A)') TEXT
0166          WRITE (7, '(1X,2(F9.0,2X,F9.0,2X,I2,4X))')
0167      F      FXMIN,FXSCHR,IFXMAX, FYMIN,FYSCHR,IFYMAX
0168      *
0169      C      SCHLEIFEN ZUR VARIATION DER FELDER
0170      C      UMRECHNUNG AUF ATOMARE EINHEITEN
0171      C      FELDABHAENGIGE POTENTIALKOEFFIZIENTEN
0172      *
0173          XMASSE=XMASSE*PROTEL
0174          YMASSE=YMASSE*PROTEL
0175      *
0176          AL = ALAENG*1E8
0177          DO 21 I=1,KL1X
0178              VX(I) = VX(I)/AL-VX0
0179      21      OMX(I) = OMX(I)/ENERG
0180              DO 22 I=1,KL1Y
0181                  VY(I) = VY(I)/AL-VY0
0182      22      OMY(I) = OMY(I)/ENERG
0183      *
0184      C      HOECHSTER POLYNOMGRAD IGRAD DES INTEGRANDEN
0185          IXGMAX = 0
0186          DO 91 I=1,KL1X
0187              IF (IXGRAD(I).GT.IXGMAX) IXGMAX = IXGRAD(I)
0188      91      CONTINUE
0189          IYGMAX = 0
0190          DO 74 I=1,KL1Y
0191              IF (IYGRAD(I).GT.IYGMAX) IYGMAX = IYGRAD(I)
0192      74      CONTINUE

```

```

0193      IGRAD  = MAX(2*IXGMAX+MAX(NXGRAD,2),2*IYGMAX+MAX(NYGRAD,2))
0194      IGRAD1 = (IGRAD+1)/2
0195      IGRAD2 = MAX(IXGMAX,IYGMAX)
0196      IF (IGRAD2.GT.MAXHER) THEN
0197      WRITE (6, '(1X,A)') 'IGRAD GROESSER ALS MAXHER'
0198      STOP
0199      END IF
0200 *
0201 C      BINOMINALKOEFFIZIENTEN
0202      FAK(0) = 1.
0203      DO 510 J=1,IGRAD
0204 510 FAK(J) = FAK(J-1)*J
0205 *
0206      DO 539 N=0,IGRAD
0207      DO 539 K=0,IGRAD
0208 539 BIN(N,K) = 0.
0209 *
0210      DO 511 N=0,IGRAD
0211      DO 511 K=0,N
0212 511 BIN(N,K) = FAK(N)/(FAK(K)*FAK(N-K))
0213 *
0214 C      KOEFFIZIENTEN AH DER UNVERSCHOBENEN HERMITE-POLYNOME
0215      DO 531 N=0,IGRAD2
0216      DO 531 K=0,IGRAD2
0217 531 AH(N,K) = 0
0218 *
0219      DO 532 N=0,IGRAD2
0220 532 AH(N,N) = 2**N
0221      DO 533 N=1,IGRAD2,2
0222      DO 533 K=N-2,1,-2
0223 533 AH(N,K) = AH(N,K+2) * (K+1)*(K+2)/2./{(K-N)}
0224      DO 534 N=2,IGRAD2,2
0225      DO 534 K=N-2,0,-2
0226 534 AH(N,K) = AH(N,K+2) * (K+1)*(K+2)/2./{(K-N)}
0227 C      DO 505 N=0,IGRAD2
0228 C      DO 505 K=0,IGRAD2
0229 C 505 AH(N,K) = AH(N,K) / SQRT(SQRTPI*2**N*FAK(N))
0230 *
0231      DO 2 N=0,IGRAD
0232      D1(N,0) = 1.
0233 2 D1(N,1) = N
0234      D1(0,0) = 1.
0235      DO 3 N=0,IGRAD
0236      DO 3 K=2,IGRAD1
0237 3 D1(N,K) = D1(N,K-1) * (N+(K-1)*(-2.))
0238      DO 4 N=0,IGRAD
0239      DO 4 K=0,IGRAD1
0240 4 D1(N,K) = D1(N,K)/2**(K+1)
0241 *
0242      D2(0) = 1.
0243      D2(1) = 1.
0244      DO 1 I=2,IGRAD1
0245 1 D2(I) = D2(I-1) * (1+(I-1)*2)
0246      DO 5 I=0,IGRAD1
0247 5 D2(I) = D2(I)*SQRTPI/2**(I+1)
0248 *
0249 C      KOEFFIZIENTEN DER IN X-RICHTUNG VERSCHOBENEN GESTAUCHTEN
0250 C      WELLENFUNKTIONEN PHI(X)
0251 *
0252      EY1(0) = 1.
0253      DO 93 K=1,KL1X
0254      C1(K) = SQRT(XMASSE*OMX(K))
0255      DO 93 I=0,IXGRAD(K)
0256 93 AHC(K,I) = AH(IXGRAD(K),I) * C1(K)**I

```

```

0257 *
0258 DO 106 K=1, KL1X
0259 IF (VX(K).EQ.0) THEN
0260 DO 95 J=0, IXGRAD(K)
0261 95 AVH(K,J) = AHC(K,J)
0262 ELSE
0263 DO 94 J=0, IXGRAD(K)
0264 AVH(K,J) = 0.
0265 DO 94 I=J, IXGRAD(K)
0266 94 AVH(K,J) = AVH(K,J) + AHC(K,I)*BIN(I,J)*(-VX(K))**(I-J)
0267 END IF
0268 106 CONTINUE
0269 C DO 196 K=1, KL1X
0270 C 196 WRITE (6, '(1X, 6F11.3)') (AVH(K,J), J=0, IXGRAD(K))
0271 DO 107 K=1, KL1X
0272 XNORM = SQRT(SQRTPI*2**IXGRAD(K)*FAK(IXGRAD(K)))
0273 F * (XMASSE*OMX(K))**(-.25)
0274 DO 107 J=0, IXGRAD(K)
0275 107 AVH(K,J) = AVH(K,J) / XNORM
0276 C DO 197 K=1, KL1X
0277 C 197 WRITE (6, '(1X, 6F11.3)') (AVH(K,J), J=0, IXGRAD(K))
0278 *
0279 DO 100 IVG1=1, NVGX
0280 DO 100 IVG2=1, IVG1
0281 *
0282 C KONSTANTEN DER INTEGRALTRANSFORMATION
0283 I = NVFX(IVG1)
0284 J = NVFX(IVG2)
0285 IMAX = IXGRAD(I) + IXGRAD(J) + MAX(NXGRAD, 2)
0286 C12I = C1(I)*C1(I)
0287 C12J = C1(J)*C1(J)
0288 C12IJ = C12I+C12J
0289 VXIJ = VX(I)-VX(J)
0290 C2 = SQRT(C12IJ/2.)
0291 C3 = (C12I*VX(I)+C12J*VX(J)) / C12IJ
0292 C4 = MIN(C12I*C12J/2/C12IJ*VXIJ*VXIJ, 675.)
0293 *
0294 IF (ABS(C4-675.).LT.1E-10) THEN
0295 DO 101 IXLIM=1, NXLIM-1
0296 DO 101 L=0, MAX(NXGRAD, 2)
0297 DO 101 I=NVFX(IVG1-1)+1, NVFX(IVG1)
0298 DO 101 J=NVFX(IVG2-1)+1, MIN(NVFX(IVG2), I)
0299 101 X(IXLIM, L, I*(I-1)/2+J) = 0.
0300 GOTO 100
0301 END IF
0302 *
0303 DO 150 IXLIM=1, NXLIM-1
0304 DO 201 ILIM=1, 2
0305 *
0306 X0(ILIM) = C2*(XLIM(IXLIM+ILIM-1)-C3)
0307 DO 76 I1=1, IMAX
0308 76 EY1(I1) = X0(ILIM)**I1
0309 IF (ABS(X0(ILIM)).GT.15) THEN
0310 E2 = 0.
0311 ELSE
0312 E2 = -EXP(-X0(ILIM)*X0(ILIM))
0313 END IF
0314 *
0315 DO 77 N1=0, IMAX
0316 IS = N1 - N1/2*2
0317 M = (N1+IS)/2
0318 E1 = (1-IS)*D2(M)*ERF(X0(ILIM))
0319 F1(N1) = 0.
0320 IF (E2.NE.0) THEN

```

```

0321      DO 89 M1=0,M-1
0322 89    F1(N1) = F1(N1) + D1(N1-1,M1)*EV1(N1-2*M1-1)
0323      F1(N1) = F1(N1)*E2
0324      END IF
0325      F1(N1) = F1(N1) + E1
0326 77 CONTINUE
0327 C    WRITE (6,'(1X,A)') 'F1'
0328 C    WRITE (6,'(1X,10F12.5)') (F1(I), I=0,IMAX)
0329 C    WRITE (6,'(/)')
0330 *
0331      DO 75 K=0,IMAX
0332      F2(K) = 0.
0333      IF (ABS(C3).LE.1E-10) THEN
0334          F2(K) = F1(K)/C2**(K+1)
0335      ELSE
0336          DO 79 N1=0,K
0337 79      F2(K) = F2(K) + F1(N1)*BIN(K,N1)*C3**(K-N1)/C2**(N1+1)
0338      END IF
0339 75 CONTINUE
0340 C    WRITE (6,'(1X,A)') 'F2'
0341 C    WRITE (6,'(1X,10F12.5)') (F2(I), I=0,IMAX)
0342 C    WRITE (6,'(/)')
0343 *
0344      DO 33 I=NVFX(IVG1-1)+1,NVFX(IVG1)
0345      DO 33 J=NVFX(IVG2-1)+1,MIN(NVFX(IVG2),I)
0346      IMAX1 = IXGRAD(I)+IXGRAD(J)
0347      DO 30 K=0,IMAX1
0348 30      A(K) = 0
0349      DO 31 K1=0,IXGRAD(I)
0350      DO 31 K2=0,IXGRAD(J)
0351 31      A(K1+K2) = A(K1+K2) + AVH(I,K1)*AVH(J,K2)
0352 C    WRITE (6,'(8(1X,8E8.2E2))') (A(M), M=0,7)
0353      DO 34 L=0,MAX(NXGRAD,2)
0354      F3 = 0.
0355      DO 32 K=0,IMAX1
0356 32      F3 = F3 + F2(K+L)*A(K)
0357      IF (ILIM.EQ.1) X(IXLIM,L,I*(I-1)/2+J) = F3
0358      IF (ILIM.EQ.2) X(IXLIM,L,I*(I-1)/2+J) =
0359      F EXP(-C4) * (F3 - X(IXLIM,L,I*(I-1)/2+J))
0360 34 CONTINUE
0361 33 CONTINUE
0362 201 CONTINUE
0363 150 CONTINUE
0364 100 CONTINUE
0365 *
0366      DO 71 I1=1,KL1X
0367      DO 71 I2=1,I1
0368      X2(I1,I2) = 0.
0369      DO 71 IXLIM=1,NXLIM-1
0370      X2(I1,I2) = X2(I1,I2) + X(IXLIM,0,I1*(I1-1)/2+I2)
0371 71      X2(I2,I1) = X2(I1,I2)
0372 *
0373      DO 61 I=1,KL1X
0374      DO 61 J=1,I
0375      XH1 = 0.
0376      XH2 = 0.
0377      DO 68 IXLIM=1,NXLIM-1
0378      XH1 = XH1 + X(IXLIM,1,I*(I-1)/2+J)
0379 68      XH2 = XH2 + X(IXLIM,2,I*(I-1)/2+J)
0380      A2 = .5*XMASSE*OMX(J)*OMX(J)
0381      A0 = (IXGRAD(J)+.5)*OMX(J) - A2*VX(J)*VX(J)
0382      A1 = 2.*A2*VX(J)
0383      TX(I,J) = A0*X2(I,J) + A1*XH1 - A2*XH2
0384 61      TX(J,I) = TX(I,J)

```

```

0385 *
0386 C      WRITE (6, '(1X,A)') TEXT
0387 C      DO 500 IXLIM=1, NX LIM-1
0388 C      DO 500 L=0, MAX(NX GRAD, 2)
0389 C      WRITE (6, '(/)')
0390 C      DO 500 I=1, KL1X
0391 C 500 WRITE (6, '(1X,10F12.4)') (X(IX LIM,L,I*(I-1)/2+J), J=1,I)
0392 C      WRITE (6, '(/)')
0393 C      DO 601 I=1, KL1X
0394 C 601 WRITE (6, '(1X,10F12.4)') (TX(I,J), J=1, KL1X)
0395 *
0396 C      KOEFFIZIENTEN DER IN Y-RICHTUNG VERSCHOBENEN GESTAUCHTEN
0397 C      WELLENFUNKTIONEN PHI(Y)
0398 *
0399      EY1(0) = 1.
0400      DO 83 K=1, KL1Y
0401      C1(K) = SQRT(YMASSE*OMY(K))
0402      DO 83 I=0, IYGRAD(K)
0403      83 AHC(K,I) = AH(IYGRAD(K),I) * C1(K)**I
0404 *
0405      DO 118 K=1, KL1Y
0406      IF (VY(K).EQ.0) THEN
0407      DO 85 J=0, IYGRAD(K)
0408      85 AVH(K,J) = AHC(K,J)
0409      ELSE
0410      DO 84 J=0, IYGRAD(K)
0411      AVH(K,J) = 0.
0412      DO 84 I=J, IYGRAD(K)
0413      84 AVH(K,J) = AVH(K,J) + AHC(K,I)*BIN(I,J)*(-VY(K))**(I-J)
0414      END IF
0415      118 CONTINUE
0416 C      DO 296 K=1, KL1Y
0417 C 296 WRITE (6, '(1X,6F11.3)') (AVH(K,J), J=0, IYGRAD(K))
0418      DO 207 K=1, KL1Y
0419      YNORM = SQRT(SQRTPI*2**IYGRAD(K)*FAK(IYGRAD(K)))
0420      F      * (YMASSE*OMY(K))**(-.25)
0421      DO 207 J=0, IYGRAD(K)
0422      207 AVH(K,J) = AVH(K,J) / YNORM
0423 C      DO 297 K=1, KL1Y
0424 C 297 WRITE (6, '(1X,6F11.3)') (AVH(K,J), J=0, IYGRAD(K))
0425 *
0426      DO 301 IVG1=1, NVGY
0427      DO 301 IVG2=1, IVG1
0428 *
0429 C      KONSTANTEN DER INTEGRALTRANSFORMATION
0430      I = NVFY(IVG1)
0431      J = NVFY(IVG2)
0432      IMAX = IYGRAD(I) + IYGRAD(J) + MAX(NYGRAD, 2)
0433      C12I = C1(I)*C1(I)
0434      C12J = C1(J)*C1(J)
0435      C12IJ = C12I+C12J
0436      VYIJ = VY(I)-VY(J)
0437      C2 = SQRT(C12IJ/2.)
0438      C3 = (C12I*VY(I)+C12J*VY(J)) / C12IJ
0439      C4 = MIN(C12I*C12J/2/C12IJ*VYIJ*VYIJ, 675.)
0440 *
0441      IF (ABS(C4-675.).LT.1E-10) THEN
0442      DO 302 IY LIM=1, NY LIM-1
0443      DO 302 L=0, MAX(NYGRAD, 2)
0444      DO 302 I=NVFY(IVG1-1)+1, NVFY(IVG1)
0445      DO 302 J=NVFY(IVG2-1)+1, MIN(NVFY(IVG2), I)
0446      302 Y(IY LIM,L,I*(I-1)/2+J) = 0.
0447      GOTO 301
0448      END IF

```

```

0449 *
0450     DO 303 IYLIM=1,NYLIM-1
0451     DO 200 ILIM=1,2
0452 *
0453     YO(ILIM) = C2*(Y(LIM(IYLIM+ILIM-1))-C3)
0454     DO 41 I1=1,IMAX
0455 41 EY1(I1) = YO(ILIM)**I1
0456     IF (ABS(YO(ILIM)).GT.15) THEN
0457         E2 = 0.
0458     ELSE
0459         E2 = -EXP(-YO(ILIM)*YO(ILIM))
0460     END IF
0461 *
0462     DO 52 N1=0,IMAX
0463     IS = N1 - N1/2*2
0464     M = (N1+IS)/2
0465     E1 = (1-IS)*D2(M)*ERF(YO(ILIM))
0466     F1(N1) = 0.
0467     IF (E2.NE.0) THEN
0468         DO 53 M1=0,M-1
0469 53 F1(N1) = F1(N1) + D1(N1-1,M1)*EY1(N1-2*M1-1)
0470         F1(N1) = F1(N1)*E2
0471     END IF
0472     F1(N1) = F1(N1) + E1
0473 52 CONTINUE
0474 C     WRITE (6, '(1X,A)') 'F1'
0475 C     WRITE (6, '(1X,10F12.5)') (F1(I), I=0,IMAX)
0476 C     WRITE (6, '/')
0477 *
0478     DO 92 K=0,IMAX
0479     F2(K) = 0.
0480     IF (ABS(C3).LE.1E-10) THEN
0481         F2(K) = F1(K)/C2**(K+1)
0482     ELSE
0483         DO 78 N1=0,K
0484 78 F2(K) = F2(K) + F1(N1)*BIN(K,N1)*C3**(K-N1)/C2**(N1+1)
0485     END IF
0486 92 CONTINUE
0487 C     WRITE (6, '(1X,A)') 'F2'
0488 C     WRITE (6, '(1X,10F12.5)') (F2(I), I=0,IMAX)
0489 C     WRITE (6, '/')
0490 *
0491     DO 43 I=NVFY(IVG1-1)+1,NVFY(IVG1)
0492     DO 43 J=NVFY(IVG2-1)+1,MIN(NVFY(IVG2),I)
0493     IMAX1 = IYGRAD(I)+IYGRAD(J)
0494     DO 40 K=0,IMAX1
0495 40 A(K) = 0
0496     DO 45 K1=0,IYGRAD(I)
0497     DO 45 K2=0,IYGRAD(J)
0498 45 A(K1+K2) = A(K1+K2) + AVH(I,K1)*AVH(J,K2)
0499 C     WRITE (6, '(8(1X,8E8.2E2)') (A(M), M=0,7)
0500     DO 44 L=0,MAX(NYGRAD,2)
0501     F3 = 0.
0502     DO 42 K=0,IMAX1
0503 42 F3 = F3 + F2(K+L)*A(K)
0504     IF (ILIM.EQ.1) Y(IYLIM,L,I*(I-1)/2+J) = F3
0505     IF (ILIM.EQ.2) Y(IYLIM,L,I*(I-1)/2+J) =
0506     F     EXP(-C4) * (F3 - Y(IYLIM,L,I*(I-1)/2+J))
0507 44 CONTINUE
0508 43 CONTINUE
0509 200 CONTINUE
0510 303 CONTINUE
0511 301 CONTINUE
0512 *

```

```

0513      DO 72 I1=1, KL1Y
0514      DO 72 I2=1, I1
0515      Y2(I1, I2) = 0.
0516      DO 72 IY LIM=1, NYLIM-1
0517      Y2(I1, I2) = Y2(I1, I2) + Y(IY LIM, 0, I1*(I1-1)/2+I2)
0518 72 Y2(I2, I1) = Y2(I1, I2)
0519 *
0520      DO 64 I=1, KL1Y
0521      DO 64 J=1, I
0522      YH1 = 0.
0523      YH2 = 0.
0524      DO 69 IY LIM=1, NYLIM-1
0525      YH1 = YH1 + Y(IY LIM, 1, I*(I-1)/2+J)
0526 69 YH2 = YH2 + Y(IY LIM, 2, I*(I-1)/2+J)
0527      A2 = .5*YMASSE*OMY(J)*OMY(J)
0528      A0 = (IY GRAD(J)+.5)*OMY(J) - A2*VY(J)*VY(J)
0529      A1 = 2.*A2*VY(J)
0530      TY(I, J) = A0*Y2(I, J) + A1*YH1 - A2*YH2
0531 64 TY(J, I) = TY(I, J)
0532 *
0533 C      WRITE (6, '(1X, A)') TEXT
0534 C      DO 700 IY LIM=1, NYLIM-1
0535 C      DO 700 L=0, MAX(NY GRAD, 2)
0536 C      WRITE (6, '(/)')
0537 C      DO 700 I=1, KL1Y
0538 C 700 WRITE (6, '(1X, 10F12.4)') (Y(IY LIM, L, I*(I-1)/2+J), J=1, I)
0539 C      WRITE (6, '(/)')
0540 C      DO 601 I=1, KL1Y
0541 C 601 WRITE (6, '(1X, 10F12.4)') (TY(I, J), J=1, KL1Y)
0542 *
0543      EPSMIN = 1E6
0544 C      SCHLEIFEN ZUR VARIATION DES FELDES
0545 C      FELDABHAENGIGE POTENTIALKOEFFIZIENTEN
0546      DO 300 IFX=1, IFXMAX
0547      FELDX = FXMIN + (IFX-1)*FXSCHR
0548      FELDX = FELDX/EFELD
0549 *
0550      DO 300 IFY=1, IFYMAX
0551      FELDY = FYMIN + (IFY-1)*FYSCHR
0552      FELDY = FELDY/EFELD
0553 *
0554      DO 400 IDIFF=1, 3
0555      IF (IDIFF.EQ.1) THEN
0556      FX = FELDX
0557      FY = FELDY
0558      END IF
0559 *
0560      IF (IDIFF.EQ.2) THEN
0561      FX = FELDX + EDIFF
0562      FY = FELDY
0563      END IF
0564 *
0565      IF (IDIFF.EQ.3) THEN
0566      FX = FELDX
0567      FY = FELDY + EDIFF
0568      END IF
0569 *
0570      DO 329 IXLIM=1, NXLIM-1
0571      DO 329 IY LIM=1, NYLIM-1
0572      DO 329 IX=0, NX GRAD
0573      DO 329 IY=0, NY GRAD
0574 329 VF(IXLIM, IY LIM, IX, IY) = V(IXLIM, IY LIM, IX, IY)
0575 C      F - UMX(IXLIM, IY LIM, IX, IY)*FX - UMY(IXLIM, IY LIM, IX, IY)*FY
0576 *

```

```

0577 C      HAMILTONMATRIX UND DIPOLMATRIX
0578      DO 900 I=1,KL2
0579      DO 900 J=1,I
0580 *
0581      NRX1 = MIN (NRX(I),NRX(J))
0582      NRX2 = MAX (NRX(I),NRX(J))
0583      NRY1 = MIN (NRY(I),NRY(J))
0584      NRY2 = MAX (NRY(I),NRY(J))
0585      H(I,J) = TX(NRX2,NRX1)*Y2(NRY2,NRY1)
0586      F      + X2(NRX2,NRX1)*TY(NRY2,NRY1)
0587      DO 900 LX=0,NXGRAD
0588      DO 900 LY=0,NYGRAD
0589      DO 900 IXLIM=1,NXLIM-1
0590      DO 900 IYLIM=1,NYLIM-1
0591      900 H(I,J) = H(I,J) + VF(IXLIM,IYLIM,LX,LY)
0592      F      * X(IXLIM,LX,NRX2*(NRX2-1)/2+NRX1)
0593      F      * Y(IYLIM,LY,NRY2*(NRY2-1)/2+NRY1)
0594      DO 901 I=1,KL2
0595      DO 901 J=1,I
0596      901 H(J,I) = H(I,J)
0597 *
0598 C      UEBERLAPPMATRIX
0599      DO 73 I=1,KL2
0600      DO 73 J=1,I
0601      S(I,J) = X2(NRX(I),NRX(J)) * Y2(NRY(I),NRY(J))
0602      73 S(J,I) =S(I,J)
0603 *
0604 C      WRITE (6,'((1X,A)/)') 'HAMILTONMATRIX'
0605 C      DO 224 IH=1,KL2
0606 C      224 WRITE (6,'((1X,10F12.5)/)') (H(IH,JH), JH=1,KL2)
0607 C      WRITE (6,'((1X,A)/)') 'UEBERLAPP'
0608 C      DO 223 IU=1,KL2
0609 C      223 WRITE (6,'((1X,10F12.7)/)') (S(IU,JU), JU=1,KL2)
0610 C      WRITE (6,'(///)')
0611      CALL F02AEF (H,MAT2, S,MAT2, KL2, EPS, EPSC,MAT2,
0612      F      WORK1,WORK2, IFAIL)
0613 *
0614 C      WRITE (6,'(1H1)')
0615 C      WRITE (6,'(1X,A)') TEXT
0616 C      WRITE (6,'(1X,A,I2)') 'IFAIL = ', IFAIL
0617 C      WRITE (6,'(///(1X,A))') 'EIGENWERTE'
0618 C      WRITE (6,'(1X,10F12.1)') (EPS(I)*ENERG, I=1,KL2)
0619 C      WRITE (6,'(///(1X,A))') 'EIGENVEKTOREN'
0620 C      DO 225 J=1,KL2
0621 C      225 WRITE (6,'((1X,10F12.5)/)') (EPSC(I,J), I=1,KL2)
0622 *
0623      DO 400 IDIP=1,2
0624      IF ( ZDIPOL.EQ.'DIPOL-TRANSF' ) THEN
0625 C      ERZUEGUNG UND TRANSFORMATION DER DIPOLMENTMATRIX
0626 *
0627      IF ( IFX.EQ.1 .AND. IFY.EQ.1 .AND. IDIFF.EQ.1) THEN
0628      IF (IDIP.EQ.1) THEN
0629      DO 220 I=1,KL2
0630      DO 220 J=1,I
0631      NRX1 = MIN (NRX(I),NRX(J))
0632      NRX2 = MAX (NRX(I),NRX(J))
0633      NRY1 = MIN (NRY(I),NRY(J))
0634      NRY2 = MAX (NRY(I),NRY(J))
0635      DIP(IDIP,I,J) = 0.
0636      DO 320 LX=0,NXGRAD
0637      DO 320 LY=0,NYGRAD
0638      DO 320 IXLIM=1,NXLIM-1
0639      DO 320 IYLIM=1,NYLIM-1
0640 C      320 DIP(IDIP,I,J) = DIP(IDIP,I,J) + UMX(IXLIM,IYLIM,LX,LY)

```

```

1064 C   F      * X(INLIM,LX,NRX1)*NRX1*NRX1
1065 C   F      * Y(INLIM,LX,NRY1)*NRY1*NRY1
1066     320 CONTINUE
1067     320 DIP(IDIP,I,J) = DIP(IDIP,I,J)
1068     320 IF
1069     320 IF (IDIP.BQ.2) THEN
1070     320 DO 321 I=1,KL2
1071     320 DO 321 J=1,L
1072     320     NRX1 = MIN (NRX,I) NRX(I,J)
1073     320     NRX2 = MAX (NRX,I) NRX(I,J)
1074     320     NRY1 = MIN (NRY,I) NRY(I,J)
1075     320     NRY2 = MAX (NRY,I) NRY(I,J)
1076     320     DIP(IDIP,I,J) = 0
1077     320     DO 321 LX=0,NXGRAD
1078     320     DO 321 LY=0,NYGRAD
1079     320     DO 321 INLIM=1,NXLIM-1
1080     320     DO 321 INLIM=1,NYLIM-1
1081     320     DIP(IDIP,I,J) = DIP(IDIP,I,J) + UMY*INLIM,INLIM,LX,LY)
1082     320     F      * X(INLIM,LX,NRX2)*(NRX2-1) (I-NRX1)
1083     320     F      * Y(INLIM,LX,NRY2)*(NRY2-1) (I-NRY1)
1084     321 CONTINUE
1085     321 DIP(IDIP,I,J) = DIP(IDIP,I,J)
1086     320 IF
1087     320 IF
1088     320 DO 251 I=1,KL2DIP
1089     320 DO 251 J=1,L
1090     320     DIPOL(IDIP,I,J)=0
1091     320     DO 250 K=1,KL2
1092     320     DO 250 L=1,KL2
1093     320     DIPOL(IDIP,I,J)=DIPOL(IDIP,I,J)+DIP(IDIP,K,L)*EPSC(K,I)*EPSC(L,J)
1094     320     DIPOL(IDIP,J,I)=DIPOL(IDIP,I,J)
1095     320 IF
1096     320 IF (EDIPOL.NE.'DIPOL-TRANSF') THEN
1097     320 DO 252 I=1,KL2DIP
1098     320 DO 252 J=1,KL2DIP
1099     320     DIPOL(IDIP,I,J) = 0
1100     320 IF
1101     320 IF (IDIFF.BQ.1) THEN
1102     320 IF (IDIP.BQ.1) THEN
1103     320 FUNKTIONSWERTE (H-E) PSI(X,Y) AN DEN SCF-PUNKTEN (UND ANDEREN
1104     320 PUNKTEN) ZUR ERMITTLUNG DER GENAUIGKEIT DER EIGENFUNKTIONEN
1105     320 F1 = 3.141592654
1106     320 F14 = F1**(1./4.)
1107     320 PHIN(I,INLIM)
1108     320 DO 316 I=1,KL2IN
1109     320 DO 316 INLIM=1,NXLIM
1110     320     XN0 = XLIM(INLIM)
1111     320     XN = SQRT(XMASSE*OMX(I))*(XN0-VX(I))
1112     320     E = EXP(-XN*XN/2.)
1113     320     P(0) = 1/F14*E
1114     320     P(1) = 1/(SQRT(2.)*F14)*2*XN*E
1115     320 DO 316 I1=2,INXGRAD(I)+2
1116     316 P(I1) = SQRT(2./I1)*XN*P(I1-1) - SQRT(REAL(I1-1)/I1)*P(I1-2)
1117     320 PHIN(I,INLIM) = P(INXGRAD(I))
1118     320 IF (INXGRAD(I).LE.1)
1119     320 F PHIN(I,INLIM) = .5*F1*INXGRAD(I)+1)*P(INXGRAD(I)+1)
1120     320 F - .5*SQRT(REAL((INXGRAD(I)+2)*(INXGRAD(I)+1)))

```

```

0000 F IF (IXGRAD/I,GE.2) * P/IXGRAD/I,+2,
0001 IF (IXGRAD/I,GE.2)
0002 F PHIZX(I,IXLIM) = - .5*SQRT'REAL'/IXGRAD/I,)*IXGRAD/I,-1,,,
0003 F
0004 F
0005 F + .5*2*IXGRAD/I,+1,*P/IXGRAD/I,
0006 F - .5*SQRT'REAL'/IXGRAD/I,-2,*IXGRAD/I,-1,,,
0007 F * P/IXGRAD/I,+2,
0008 116 CONTINUE
0009
0010 *
0011 DO 117 I=1,KL1Y
0012 DO 117 IYLM=1,NYLM
0013 YN = YLM/YLYM,
0014 YN = SQRT'MASSE*YX/I,)*YX/YI,I,
0015 E = EXP(-YN*YX/2,)
0016 P/O) = 1/PI4*E
0017 P/I) = 1/SQRT'2,)*PI4,*2*YX*E
0018 DO 317 I1=2,IXGRAD/I,+2
0019 317 P/I1) = SQRT'2,/I1)*YX*P/I1-1) - SQRT'REAL'/I1-1,/I1,*P/I1-2,
0020 PHIZ(I,IYLM) = P/IXGRAD/I,
0021 IF (IXGRAD/I,LE.1)
0022 F PHIZY(I,IYLM) = .5*2*IXGRAD/I,+1,*P/IXGRAD/I,
0023 F - .5*SQRT'REAL'/IXGRAD/I,-2,*IXGRAD/I,-1,,,
0024 F * P/IXGRAD/I,+2,
0025 IF (IXGRAD/I,GE.2)
0026 F PHIZY(I,IYLM) = - .5*SQRT'REAL'/IXGRAD/I,)*IXGRAD/I,-1,,,
0027 F * P/IXGRAD/I,-2,
0028 F + .5*2*IXGRAD/I,+1,*P/IXGRAD/I,
0029 F - .5*SQRT'REAL'/IXGRAD/I,-2,*IXGRAD/I,-1,,,
0030 F * P/IXGRAD/I,+2,
0031 117 CONTINUE
0032 DO 216 I=1,KL2X
0033 *
0034 DO 216 IYLM=1,NYLM-1
0035 DO 216 IYLM=1,NYLM-1
0036 PSI = 0.
0037 PSIX = 0.
0038 PSIZY = 0.
0039 DO 217 L=1,KL2
0040 PSI = PSI + EPSC/L,IEV,*PHIX*NEW/L,IYLM,*PHIZ*NEW/L,IYLM,
0041 PSIX = PSIX + EPSC/L,IEV,*PHIX*NEW/L,IYLM,*PHIX*NEW/L,IYLM,
0042 217 PSIZY = PSIZY + EPSC/L,IEV,*PHIX*NEW/L,IYLM,*PHIZY*NEW/L,IYLM,
0043
0044 PSI = (POT/XLIM/IXLIM,YLM/YLYM,-2P/IEV,)*PSI
0045 PSIZ = 1./2.*XMASSE,*PSIX + 1./2.*XMASSE,*PSIZY
0046 PSI = PSI + PSIZ
0047 IF (ABS(PSI),GT.PMAX) WRITE '6,','IX,314,IX,210.432,',
0048 P IEV,IXLIM,IXLIM,PSI
0049 216 PSISUM = PSISUM + ABS(PSI)
0050 215 WRITE (6,('/IX,A,12,A,210.432,/,') 'PSISUM',IEV,') = ',PSISUM
0051
0052 *
0053 *
0054 *
0055 POLARISIEPBAKBIT,ENERGIEINIVEAUS 'ND DIPOLUMENTE
0056
0057 DO 270 I=1,KL2DIP
0058 ALPH/I)=0
0059 DO 271 K=1,KL2DIP
0060 IF (I.EQ.K) GOTO 271
0061 ALPH(I) = ALPH/I,+DIPOL/IDIP,K,I)**2/EPSC/X,-EPSC/I,,
0062 271 CONTINUE
0063 ALPH/I) = 2*ALPH/I)*POL
0064 EN/I) = EPSC/I)*ENERG
0065 270 DI(I) = DIPOL/IDIP,I,I)*DP

```

```

0769 *
0770 *
0771 C      SUCHE DER NUMMER N1EPSC(NE) DES GROESSTEN ENTWICKLUNGS-
0772 C      KOEFFIZIENTEN IN DER UNITAEREN MATRIX FUER DIE K-TE ZEILE
0773 C      N2EPSC(NE), N3EPSC(KE)D NUMMER DES ZWEITGROESSTEN BZW. DRITT-
0774 C      GROESSTEN ENTWICKLUNGSKOEFFIZIENTEN
0775 *
0776      DO 501 KE=1,KL2DIP
0777      N1EPSC(KE) = 1
0778      DO 501 IE=2,KL2
0779 501 IF ( ABS(EPSC(IE,KE)).GT.ABS(EPSC(N1EPSC(KE),KE)) )
0780 F      N1EPSC(KE) = IE
0781 *
0782      DO 502 KE=1,KL2DIP
0783      IF ( N1EPSC(KE).NE.2 )      N2EPSC(KE) = 2
0784      IF ( N1EPSC(KE).NE.1 )      N2EPSC(KE) = 1
0785      DO 502 IE=2,KL2
0786 502 IF ( IE.NE.N1EPSC(KE) .AND.
0787 F      ABS(EPSC(IE,KE)).GT.ABS(EPSC(N2EPSC(KE),KE)) )
0788 F      N2EPSC(KE) = IE
0789 *
0790      DO 503 KE=1,KL2DIP
0791      IF ( N1EPSC(KE).NE.3 .AND. N2EPSC(KE).NE.3 )      N3EPSC(KE) = 3
0792      IF ( N1EPSC(KE).NE.2 .AND. N2EPSC(KE).NE.2 )      N3EPSC(KE) = 2
0793      IF ( N1EPSC(KE).NE.1 .AND. N2EPSC(KE).NE.1 )      N3EPSC(KE) = 1
0794      DO 503 IE=2,KL2
0795 503 IF ( IE.NE.N1EPSC(KE) .AND. IE.NE.N2EPSC(KE) .AND.
0796 F      ABS(EPSC(IE,KE)).GT.ABS(EPSC(N3EPSC(KE),KE)) )
0797 F      N3EPSC(KE) = IE
0798 *
0799      DO 509 KE=1,KL2DIP
0800      NP(KE) = NRX(N1EPSC(KE))
0801 509 NB(KE) = NRY(N1EPSC(KE))
0802 *
0803      DO 505 I=1,KL2DIP
0804      NPB(I) = 100*NP(I)+NB(I)
0805 505 CONTINUE
0806 *
0807      DO 507 I=1,KL2DIP
0808      DO 507 J=I+1,KL2DIP
0809      IF (NPB(I).GT.NPB(J)) THEN
0810          A3 = NPB(I)
0811          NPB(I) = NPB(J)
0812          NPB(J) = A3
0813      END IF
0814 507 CONTINUE
0815 *
0816 *
0817      IF (NRFUNK.EQ.'A' .OR. NRFUNK.EQ.'G' .OR. NRFUNK.EQ.'E') THEN
0818 C      ZAHL DER KNOTENLINIEN DER PSI-FUNKTIONEN
0819 *
0820      DO 96 I=1,KL2
0821      DO 96 K=1,2
0822 96 NULLZ(I,K) = 0
0823 *
0824      DO 97 I=1,KL2
0825 *
0826      IF (NPSI(I).EQ.0) GOTO 97
0827 *
0828 965 PI = 3.141592654
0829      PI4 = PI**(1./4.)
0830      NULLZ(I,1) = 0
0831      DO 98 XN=XMIN,XMAX,(XMAX-XMIN)/(NSCHLF-1)
0832      YN = 0

```

```

0033 PSI = 0
0034 DO 99 J=1,KL2
0035 *
0036 E = EXP(-XN**2/2)
0037 P(0) = 1/PI4*E
0038 P(1) = 1/(SQRT(2.)*PI4)*2*XN*E
0039 DO 16 I1=2,NRX(J)
0040 16 P(I1) = SQRT(2./I1)*XN*P(I1-1) - SQRT(REAL(I1-1)/I1)*P(I1-2)
0041 OSZX = P(NRX(J))
0042 *
0043 E = EXP(-YN**2/2)
0044 P(0) = 1/PI4*E
0045 P(1) = 1/(SQRT(2.)*PI4)*2*YN*E
0046 DO 17 I1=2,NRY(J)
0047 17 P(I1) = SQRT(2./I1)*YN*P(I1-1) - SQRT(REAL(I1-1)/I1)*P(I1-2)
0048 OSZY = P(NRY(J))
0049 *
0050 99 PSI = PSI + EPSC(J,I) * OSZX * OSZY
0051 IF (XN.EQ.XMIN) PSIO = PSI
0052 IF (PSI*PSIO.LE.0) NULLZ(I,K) = NULLZ(I,K) + 1
0053 99 PSIO = PSI
0054 *
0055 NULLZ(I,1) = 0
0056 DO 102 YN=YMIN,YMAX,(YMAX-YMIN)/(NSCHLF-1)
0057 /N = 0
0058 PSI = 0
0059 DO 103 J=1,KL2
0060 *
0061 E = EXP(-XN**2/2)
0062 P(0) = 1/PI4*E
0063 P(1) = 1/(SQRT(2.)*PI4)*2*XN*E
0064 DO 18 I1=2,NRX(J)
0065 18 P(I1) = SQRT(2./I1)*XN*P(I1-1) - SQRT(REAL(I1-1)/I1)*P(I1-2)
0066 OSZX = P(NRX(J))
0067 *
0068 E = EXP(-YN**2/2)
0069 P(0) = 1/PI4*E
0070 P(1) = 1/(SQRT(2.)*PI4)*2*YN*E
0071 DO 19 I1=2,NRY(J)
0072 19 P(I1) = SQRT(2./I1)*YN*P(I1-1) - SQRT(REAL(I1-1)/I1)*P(I1-2)
0073 OSZY = P(NRY(J))
0074 *
0075 103 PSI = PSI + EPSC(J,I) * OSZX * OSZY
0076 IF (YN.EQ.YMIN) PSIO = PSI
0077 IF (PSI*PSIO.LE.0) NULLZ(I,K) = NULLZ(I,K) + 1
0078 102 PSIO = PSI
0079 97 CONTINUE
0080 END IF
0081 *
0082 *
0083 *
0084 *
0085 *
0086 610 CONTINUE
0087 *
0088 *
0089 Z1 = 'ENERGIE(EN), DIPOLMOMENT(DIP), POLARISIERBARKEIT(POL)'
0090 Z2 = 'ZUORDNUNG DER QUANTENZAHLEN NR 'PROTON VALENZSCHWINGUNG'
0091 Z3 = 'UND NB (BRUECKENSCHWINGUNG) ZU DEN ENERGIEN EN'
0092 WRITE (6, '(38X,A)') Z1
0093 WRITE (6, '(38X,A)') Z2
0094 WRITE (6, '(38X,A)') Z3
0095 WRITE (6, '(/)')
0096 WRITE (6, '(1X,A3,4X,A9,3X,A8,3X,A7,7X,A2,2X,A9,3X,A2,2X,A9,3X,A2,

```

```

0897 F      2X,A9,6X,A2,1X,A2,4X,A2,1X,A2,4X, A2,2X,A2,1X,A2))
0898 F      'I', ' EN(I)', ' DIP(I)', ' POL(I)', 'N1', ' C(N1,I)', 'N2',
0899 F      ' C(N2,I)', 'N3', ' C(N3,I)', 'NP', 'NB', 'KL1X', 'KL2Y',
0900 F      '***', 'NP', 'NB'
0901 WRITE (6, '/')
0902 DO 521 I=1, KL2DIP
0903 NP1 = INT(NPB(I)/100)
0904 NB1 = NPB(I)-100*NP1
0905 521 WRITE (6, '1X,I1,4X,F9.1,3X,E9.1E2,2X,E6.1E1,6X,I1,1X,F4.1,1X,I1,
0906 F      2X,F9.1,2X,I1,2X,F9.1,6X,I1,1X,I2,4X,I2,1X,I1,4X,
0907 F      A2,2X,I2,1X,I2')
0908 F      I, EN(I), DI(I), ALPH(I), N1EPSC(I), EPSC(N1EPSC(I),I),
0909 F      N2EPSC(I), EPSC(N2EPSC(I),I), N3EPSC(I), EPSC(N3EPSC(I),I),
0910 F      NP(I), NB(I), (NULLZ(I,K), K=1,2), '***', NP1, NB1
0911 *
0912 C      ZUSTANDSSUMMEN FUER 100 ... 400 K
0913 C      BOT = K*T
0914 *
0915 BOT = 0.
0916 DO 281 I=1,4
0917 BOT = BOT+TEMP
0918 ZUS(I) = 0.
0919 DO 280 J=1, KL2DIP
0920 EBOT=EPS(J)/BOT
0921 IF (EXP(-EBOT).LT.1E-20) GOTO 281
0922 280 ZUS(I)=ZUS(I)+EXP(-EBOT)
0923 281 CONTINUE
0924 *
0925 *
0926 IF (ZDIPOL.NE.'DIPOL-TRANSF') GOTO 506
0927 C      ERRECHNUNG UND AUSGABE VON WELLENZAHLEN, RELATIVEN UEBER-
0928 C      GANGSWAHRSCHEINLICHKEITEN UND RELATIVEN ABSORPTIONS-
0929 C      INTENSITAETEN IN ABHAENGIGKEIT VON ZWEI QUANTENZAHLEN
0930 C      (VALENZSCHWINGUNG, BRUECKENSCHWINGUNG)
0931 *
0932 *
0933 C      UEBERSCHRIFT
0934 IGOTO=2
0935 GOTO 600
0936 620 CONTINUE
0937 *
0938 Z4 = 'WELLENZAHLEN E(I,J), RELATIVE UEBERGANGSWAHRSCHEINLICH-'
0939 Z5 = 'KEITEN A(I,J) UND RELATIVE ABSORPTIONSINTENSITAETEN I(I,J)'
0940 WRITE (6, '(38X,A70)') Z4
0941 WRITE (6, '(38X,A70)') Z5
0942 WRITE (6, '/')
0943 WRITE (6, '(47X,A3,4X,A6,4X,A6,13X,A6)') 'I-J', 'E(I,J)', 'A(I,J)',
0944 F      'I(I,J)'
0945 WRITE (6, '(46X,A4,23X,A4,5X,A4,5X,A4)') 'CM-1', '200K', '300K',
0946 F      '400K'
0947 *
0948 DO 504 I=2, KL2UW
0949 WRITE (6, '/')
0950 DO 504 J=1, I-1
0951 UF1 = (EPS(I)-EPS(J))*ENERG
0952 UW1 = UF1 * DIPOL(IDIP,I,J) * DIPOL(IDIP,I,J)
0953 AI2 = UW1 * EXP(EPS(I)/(-2.*TEMP))/ZUS(2)
0954 AI3 = UW1 * EXP(EPS(I)/(-3.*TEMP))/ZUS(3)
0955 AI4 = UW1 * EXP(EPS(I)/(-4.*TEMP))/ZUS(4)
0956 504 WRITE (6, '(40X,I2,I2,A3,I2,I2,2X,F7.1,2X,F8.3,3(2X,F7.2))')
0957 F      NP(I), NB(I), ' - ', NP(J), NB(J), UF1, UW1, AI2, AI3, AI4
0958 506 CONTINUE
0959 *
0960 *

```

```

0961      GOTO 299
0962 C     UEBERSCHRIFT
0963 *
0964      600 WRITE (6, '(1H1)')
0965      WRITE (6, '(1X,A,5X,A,3X,F6.1,1X,F6.1,1X,2F10.0)')
0966      F      TEXT, 'OMX(1) OMY(1) FELDX FELDY',
0967      OMX(1)*ENERG,OMY(1)*ENERG, FX*EFELD,FY*EFELD
0968      WRITE (6, '(1X,A,5X,F8.5,2X,F8.5,4X,I2,2X,I2,2X,I3)')
0969      F      'XMASSE YMASSE KL1X KL1Y KL2',
0970      F      XMASSE/PROTEL,YMASSE/PROTEL, KL1X,KL1Y,KL2
0971      WRITE (6, '(1X,2(F6.1,2X),2X,2(F10.0,2X,F10.0,2X,I2))')
0972      F      OMX(1)*ENERG,OMY(1)*ENERG,
0973      F      FXMIN,FXSCHR,IFXMAX, PYMIN,FYSCHR,IFYMAX
0974      IF (NRFUNK.EQ.'A' .OR. NRFUNK.EQ.'G' .OR. NRFUNK.EQ.'E') THEN
0975      WRITE (6, '(1X,A,4X,I3,4X,4(F5.2,3X))')
0976      F      'NSCHLF, XMIN,XMAX,YMIN,YMAX',
0977      F      NSCHLF, XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
0978      END IF
0979      WRITE (6, '(1X,26(I3,I2))') (NRX(I),NRY(I), I=1,KL2)
0980      WRITE (6, '(/)')
0981      GOTO (610,620) IGOTO
0982      END IF
0983 *
0984      299 IF (EPS(1).LT.EPSMIN) THEN
0985      EPSMIN = EPS(1)
0986      XOMMIN = OMX(1)
0987      YOMMIN = OMY(1)
0988      END IF
0989 *
0990      IF (ZDIPOL.NE.'DIPOL-TRANSF') GOTO 138
0991 C     MITTLERE ENERGIE UND DIPOLMOMENT (100K ,..., 400K)
0992 *
0993      BOT = 0.
0994      DO 283 I=1,4
0995      BOT = BOT+TEMP
0996      ZUS(I) = 0.
0997      DO 282 J=1,KL2DIP
0998      EBOT=EPS(J)/BOT
0999      IF (EXP(-EBOT).LT.1E-20) GOTO 283
1000      282 ZUS(I)=ZUS(I)+EXP(-EBOT)
1001      283 CONTINUE
1002 *
1003      BOT = 0.
1004      DO 134 IT=1,4
1005      BOT = BOT + TEMP
1006      EQUER(IDIP,IDIFF,IT) = 0.
1007      DIPMUE(IDIP,IDIFF,IT) = 0.
1008      DO 133 N=1,KL2DIP
1009      EBOT = EPS(N)/BOT
1010      IF (EXP(-EBOT).LT.1E-20) GOTO 134
1011      EQUER(IDIP,IDIFF,IT) = EQUER(IDIP,IDIFF,IT)
1012      F      + EPS(N) * EXP(-EBOT) / ZUS(IT)
1013      133 DIPMUE(IDIP,IDIFF,IT) = DIPMUE(IDIP,IDIFF,IT)
1014      F      + DIPOL(IDIP,N,N) * EXP(-EBOT) / ZUS(IT)
1015      134 CONTINUE
1016      400 CONTINUE
1017      WRITE (7, '(/(1X,A,2(5X,F11.0)))') 'E', FELDX*EFELD,FELDY*EFELD
1018      DO 141 IDIP=1,2
1019      DO 141 IDIFF=1,3
1020      141 WRITE (7, '(1X,I1,1X,I1,5X,4(3X,E14.8E2))')
1021      F      IDIP,IDIFF, (EQUER(IDIP,IDIFF,IT), IT=1,4)
1022      WRITE (7, '(/(1X,A,3X,F11.0,5X,F11.0)))')
1023      F      'MUE', FELDX*EFELD,FELDY*EFELD
1024      DO 142 IDIP=1,2

```

```

1025      DO 142 IDIFF=1,3
1026 142 WRITE (7, '(1X,I1,1X,I1,5X,4(3X,E14.8E2))')
1027      F      IDIP,IDIFF, (DIPMUE(IDIP,IDIFF,IT), IT=1,4)
1028 *
1029 C      POLARISIERBARKEIT (TENSOR 2. STUFE)
1030 *
1031      WRITE (7, '(/(1X,A,1X,F11.0,5X,F11.0))')
1032      F      'ALPHA', FELDX*EFELD, FELDY*EFELD
1033      DO 135 IT=1,4
1034      ALPHXX(IT) = (DIPMUE(1,2,IT)-DIPMUE(1,1,IT))/EDIFF
1035      ALPHXX(IT) - ALPHXX(IT) * POL
1036      ALPHXY(IT) = (DIPMUE(1,3,IT)-DIPMUE(1,1,IT))/EDIFF
1037      ALPHXY(IT) = ALPHXY(IT) * POL
1038      ALPHYX(IT) = (DIPMUE(2,2,IT)-DIPMUE(2,1,IT))/EDIFF
1039      ALPHYX(IT) - ALPHYX(IT) * POL
1040      ALPHYX(IT) = (DIPMUE(2,3,IT)-DIPMUE(2,1,IT))/EDIFF
1041 135 ALPHYX(IT) = ALPHYX(IT) * POL
1042 *
1043      WRITE (7, '(1X,A,2X,4(3X,E14.8E2))')
1044      F      'ALPHXX', (ALPHXX(IT), IT=1,4)
1045      WRITE (7, '(1X,A,2X,4(3X,E14.8E2))')
1046      F      'ALPHXY', (ALPHXY(IT), IT=1,4)
1047      WRITE (7, '(1X,A,2X,4(3X,E14.8E2))')
1048      F      'ALPHYX', (ALPHYX(IT), IT=1,4)
1049      WRITE (7, '(1X,A,2X,4(3X,E14.8E2))')
1050      F      'ALPHYX', (ALPHYX(IT), IT=1,4)
1051      DO 137 IEIG=1,2
1052      DO 136 IT=1,4
1053      DET(IT) = .5*SQRT((ALPHXX(IT)+ALPHYX(IT))**2
1054      F      - 4*(ALPHXX(IT)*ALPHYX(IT)-ALPHXY(IT)*ALPHYX(IT)))
1055      AEIG(IT) = .5*(ALPHXX(IT)+ALPHYX(IT)) - (-1)**IEIG*DET(IT)
1056      EX(IT) = 1
1057      EY(IT) = (AEIG(IT)-ALPHXX(IT))/ALPHXY(IT)
1058      C(IT) = 1/SQRT(EX(IT)**2+EY(IT)**2)
1059      EX(IT) = C(IT)*EX(IT)
1060 136 EY(IT) = C(IT)*EY(IT)
1061      WRITE (7, '(1X,A,I1,A,1X,4(3X,E14.8E2))')
1062      F      'AEIG(', IEIG, ')', (AEIG(IT), IT=1,4)
1063 137 WRITE (7, '(1X,A,I1,A,I1,A,3(F6.4,2X,F6.4,3X),F6.4,2X,F6.4)')
1064      F      'EX(', IEIG, '),EY(', IEIG, ')', (EX(IT),EY(IT), IT=1,4)
1065 138 CONTINUE
1066 *
1067      BOT = 0.
1068      DO 152 IT=1,4
1069      BOT = BOT + TEMP
1070      POLXX(IT) = 0.
1071      DO 151 N=1,KL2DIP
1072      EBOT = EPS(N)/BOT
1073      IF (EXP(-EBOT).LT.1E-20) GOTO 152
1074 151 POLXX(IT) = POLXX(IT) + ALPH(N) * EXP(-EBOT) / ZUS(IT)
1075 152 CONTINUE
1076      WRITE (6, '(/(1X,A,2X,4(3X,E14.8E2))')
1077      F      'POLXX ', (POLXX(IT), IT=1,4)
1078      WRITE (7, '(/(1X,A,2X,4(3X,E14.8E2))')
1079      F      'POLXX ', (POLXX(IT), IT=1,4)
1080 *
1081      IF (PLOT.EQ.'PLOT' .AND. IDIFF.EQ.1 .AND. IDIP.EQ.1) THEN
1082      CALL SHEET (1,250,160)
1083      CALL FRAME
1084      CALL USCALE (XLIM(1),XLIM(NXLIM),0, YLIM(1),YLIM(NYLIM),0)
1085      CALL SETEXT ('L','M',0)
1086      CALL SHEAR (2,2*.25,0,2)
1087      CALL MOVETO (XLIM(1),YLIM(1)+.04*(YLIM(NYLIM)-YLIM(1)))
1088      WRITE (67,'(A)') TEXT

```

```

1089      CALL MOVETO (XLIM(1),YLM(1)+.02*(YLM(NYLM)-YLM(1)))
1090      WRITE (67,'(A,4F8.3,3X,F9.1)')
1091      F 'XLIM(1),XLIM(NXLM),YLM(1),YLM(NYLM), EN(1)',
1092      F 'XLIM(1),XLIM(NXLM),YLM(1),YLM(NYLM), EN(1)'
1093      CALL SETEXT ('M','O',0)
1094      YR = YLM(1) + .08*(YLM(NYLM)-YLM(1))
1095      XPIMIN = NINT(10.*YLM(1))/10. + .2
1096      DO 125 XP1=XPIMIN,XLM(NXLM),.2
1097      CALL MOVETO (XP1,YLM(NYLM))
1098      CALL DRAWTO (XP1,YR)
1099      125 WRITE (67,'(F4.1)') XP1+VXO
1100      CALL SETEXT ('R','M',0)
1101      XR = XLM(1) + .08*(XLM(NXLM)-XLM(1))
1102      YPIMIN = NINT(10.*YLM(1))/10. + .2
1103      DO 126 YP1=YPIMIN,YLM(NYLM),.1
1104      CALL MOVETO (XLM(NXLM),YP1)
1105      CALL DRAWTO (XR,YP1)
1106      126 WRITE (67,'(F4.1)') YP1+VYO
1107      NX = 60/(NXLM-1)
1108      NY = 60/(NYLM-1)
1109      DO 121 IXLIM=1,NXLM-1
1110      DX = XLM(IXLM+1) - XLM(IXLM)
1111      DO 121 I=1,NX
1112      IX = (IXLM-1)*NX + I
1113      121 XP(IX) = XLM(IXLM) + (I-.5)*DX/NX
1114      DO 122 IYLM=1,NYLM-1
1115      DY = YLM(IYLM+1) - YLM(IYLM)
1116      DO 122 I=1,NY
1117      IY = (IYLM-1)*NY + I
1118      122 YP(IY) = YLM(IYLM) + (I-.5)*DY/NY
1119      M = (NXLM-1)*NX
1120      N = (NYLM-1)*NY
1121      DO 123 IXLIM=1,NXLM-1
1122      DO 123 I=1,NX
1123      IX = (IXLM-1)*NX + I
1124      DO 123 IYLM=1,NYLM-1
1125      DO 123 J=1,NY
1126      IY = (IYLM-1)*NY + J
1127      ZP(IX,IY) = POT(XP(IX),YP(IY))
1128      C WRITE (6,'(1X,214,3F13.5)') IX,IY, XP(IX),YP(IY),ZP(IX,IY)
1129      123 CONTINUE
1130      DO 124 I=-5,20
1131      EPS(I) = I/1000.
1132      124 CALL LICONT (NPLLOT, M,N, XP,YP,ZP, EPS(I), IER)
1133      END IF
1134      *
1135      300 CONTINUE
1136      WRITE (7,'(//)')
1137      STOP
1138      END
1139      *****
1140      FUNCTION POT(X,Y)
1141      PARAMETER (NXL=21,NYL=18, NXGR=3,NYGR=3)
1142      COMMON VF(NXL,NYL,ODNXGR,ODNYGR), NXGRAD,NYGRAD, IXLIM,IYLM
1143      POT = VF(IXLM,IYLM,0,0)
1144      DO 1 I=1,NXGRAD
1145      1 POT = POT + VF(IXLM,IYLM,I,0) * X**I
1146      DO 2 J=1,NYGRAD
1147      2 POT = POT + VF(IXLM,IYLM,0,J) * Y**J
1148      DO 3 I=1,NXGRAD
1149      DO 3 J=1,NYGRAD
1150      3 POT = POT + VF(IXLM,IYLM,I,J) * X**I * Y**J
1151      RETURN
1152      END

```

8.9. Anhang: Programm (auszugsweise) zu Kap. (3.2) (numerische Integration)

[illegible]

```

0001 CC-----CC
0002 CC MAT2    DIMENSION DER HAMILTONMATRIX                      CC
0003 CC MAT1    MAXIMALE ZAHL DER EINDIMENSIONALEN BASISFUNKTIONEN CC
0004 CC NL      ZAHL DER INTEGRATIONSABSCHNITTE                     CC
0005 CC MO      ZAHL DER (EINDIMENSIONALEN) STUETZSTELLEN UEBER DEM GESAMTEN CC
0006 CC         INTEGRATIONSBEREICH                                CC
0007 CC KL2DIP  DIMENSIONIERUNG DER DIPOLMENTMATRIX                CC
0008 CC PMUE    UMRECHNUNGSFAKTOR ATOMARE MASSEEEINHEITEN - PROTONENMASSEN CC
0009 CC EFELD    UMRECHNUNGSFAKTOR ATOMARE EINHEITEN - V/CM          CC
0010 CC ALAENG   ATOMARE LAENGENEINHEIT                             CC
0011 CC DP      UMRECHNUNGSFAKTOR ATOMARE DIPOLMENTEINHEIT - DEBYE  CC
0012 CC ENERG   UMRECHNUNGSFAKTOR ATOMARE ENERGIEEINHEIT - CM**(-1) CC
0013 CC TEMP    UMRECHNUNGSFAKTOR TEMPERATUR                       CC
0014 CC-----CC
0015 CC          PARAMETER (MAT2=104, NGR=2, MAT1=10, MAT1L=MAT1*(MAT1+1)/2, NL=10,
0016 F          NL1=NL+1, MO=201, NQ=7, KL2DIP=20, KL2UW=10, CO=5.00755,
0017 F          PROTOL=1836.1, EFELD=5.142E9, EDIFF=1./EFELD,
0018 F          DP=2.54156, ENERG=219476., TEMP=.00031691,
0019 F          ALAENG=.5292E-8, POL=ALAENG**3)
0020
0021 F          DIMENSION A(3,NL,ODNGR,MAT1N),ALPH(KL2DIP), DI(KL2DIP),
0022 F          DIP(MAT2,MAT2),DIPMUE(4),DIPOL(KL2DIP,KL2DIP),
0023 F          EPS(MAT2), EPSC(MAT2,MAT2), EQUER(4), H(MAT2,MAT2),
0024 F          IGRAD(3,MAT1), KL1(3), NRXMIN(NQ),NRXMAX(NQ),
0025 F          NRYMIN(NQ),NRYMAX(NQ), NRZMIN(NQ),NRZMAX(NQ), NRP(NL1),
0026 F          EN(KL2DIP), NRX(MAT2), NRY(MAT2), NRZ(MAT2),
0027 F          N1EPSC(KL2DIP), N2EPSC(KL2DIP), N3EPSC(KL2DIP),
0028 F          OM(3,MAT1), PHI(3,MAT1,MO),PHI2(3,MAT1,MO),
0029 F          S(MAT2,MAT2), T(3,MAT1,MAT1), UMX(NL,NL,NL,10),
0030 F          V(NL,NL,NL,10),VF(NL,NL,NL,10), VS(3,MAT1), WORK1(MAT2),
0031 F          WPK2(MAT2), XI(MO), XLIM(NL1),YLIM(NL1),ZLIM(NL1),
0032 F          UEB(3,MAT1,MAT1), ZUS(4)
0033
0034 F          COMMON CNORM,E, X1,X2,X4,X6,X8,X10
0035
0036 F          CHARACTER TEXT*62,YEIN*7,ZDIPOL*12,OUT(5)*1,
0037 F          Z1*70,Z2*70,Z3*70,Z4*70,Z5*70
0038
0039 F          EQUIVALENCE (PHI,H),(PHI2,EPSC),(S,DIPOL),(V,VF)
0040
0041 F          DATA NRP / 1,21,41,61,81,101,121,141,161,181,201 /
0042
0043 F          READ (1,*) TEXT
0044 F          READ (1,*) XMASSE,YMASSE,ZMASSE, (KL1(I), I=1,3), KL2
0045 F          READ (1,*) NLIM, (XLIM(I), I=1,NLIM)
0046 F          READ (1,*) FELDO,DPELDX,IPXMAX
0047 F          READ (1,*) STEIL
0048 F          DO 5 IXYZ=1,3
0049 5 READ (1,*) (IO, IGRAD(IXYZ,I),OM(IXYZ,I),VS(IXYZ,I),
0050 F          I=1,KL1(IXYZ))
0051 F          READ (1,*) YEIN,ZDIPOL, (OUT(I), I=1,5)
0052 F          IF (YEIN.EQ.'YGESAMT') THEN
0053 F          READ (1,*) NQUAD
0054 F          READ (1,*) (NRXMIN(I),NRXMAX(I), NRYMIN(I),NRYMAX(I),
0055 F          NRZMIN(I),NRZMAX(I), I=1,NQUAD)
0056
0057 F          I = 0
0058 F          DO 401 IQUAD=1,NQUAD
0059 F          DO 401 IX=NRXMIN(IQUAD),NRXMAX(IQUAD)
0060 F          DO 401 IY=NRYMIN(IQUAD),NRYMAX(IQUAD)
0061 F          DO 401 IZ=NRZMIN(IQUAD),NRZMAX(IQUAD)
0062 F          I = I+1

```

```

129      NRX(I) = IX
130      NRY(I) = IY
131 401   NRZ(I) = IZ
132      END IF
133      IF (YEIN.EQ.'YEINZEL')
134      F   READ (1,*) (NRX(I),NRY(I),NRZ(I), I=1,KL2)
135      DO 11 IZLIM=1,NLIM-1
136      DO 11 IXLIM=1,NLIM-1
137      DO 11 IYLIM=1,NLIM-1
138 11 READ (2,*) ( V{IXLIM,IYLIM,IZLIM,I}, I=1,10)
139      DO 12 IZLIM=1,NLIM-1
140      DO 12 IXLIM=1,NLIM-1
141      DO 12 IYLIM=1,NLIM-1
142 12 READ (2,*) (UMX{IXLIM,IYLIM,IZLIM,I}, I=1,10)
143 CC DO 13 IZLIM=1,NLIM-1
144 CC DO 13 IXLIM=1,NLIM-1
145 CC DO 13 IYLIM=1,NLIM-1
146 CC 13 READ (2,*) (UMY{IXLIM,IYLIM,IZLIM,I}, I=1,10)
147 *
148 CC DO 14 IXYZ=1,3
149 CC DO 14 I=1,KL1{IXYZ}
150 CC READ (3,'(A)') Z1
151 CC 14 READ (3,*) (PHI{IXYZ,I,IP}, IP=1,M0)
152 *
153 C      UMRECHNUNG AUF ATOMARE EINHEITEN
154      DFELDX = DFELDX/EFELD
155      FELDO = FELDO/EFELD
156      XMASSE=XMASSE*PROTEL
157      YMASSE=YMASSE*PROTEL
158      ZMASSE=ZMASSE*PROTEL
159      XMAT0 = -.5/XMASSE
160 *
161      DO 131 ILIM=1,NLIM
162 131 XLIM(ILIM) =XLIM(ILIM)*C0
163 *
164 C      BASISFUNKTIONSWERTE
165      XMIN = -.25*C0
166      XMAX = .25*C0
167      DX0 = (XMAX-XMIN)/(M0-1)
168      DO 13 IXYZ=1,3
169      DO 13 I=1,KL1{IXYZ}
170      A0 = OM{IXYZ,I}/ENERG*PROTEL
171      CNORM = A0**(.25)
172      A0 = SQRT(A0)
173      I0 = IGRAD{IXYZ,I}
174      VSO = VS{IXYZ,I}*C0
175 *
176 C      XMIN,XMAX,X,DX0,VSO IN A.E.
177 C      X1 DIMENSIONSLOS
178      DO 13 IP=2,M0-1
179      X = XMIN + (IP-1)*DX0
180      X1 = A0*(X-VSO)
181      X2 = X1*X1
182      X4 = X2*X2
183      X6 = X4*X2
184      X8 = X4*X4
185      X10= X6*X4
186      X12 = (X-XMIN)*(X-XMIN)
187      X22 = (X-XMAX)*(X-XMAX)
188      EX = -STEIL/X12 - STEIL/X22
189      EX = MAX(-675.,-.5*X2+EX)
190      E = EXP(EX)
191 13 PHI{IXYZ,I,IP} = F{I0}
192 *

```

```

193      DO 14 IXYZ=1,3
194      DO 14 I=1,KL1(IXYZ)
195      PHI(IXYZ,I, 1) = 0.
196      PHI(IXYZ,I,M0) = 0.
197 CC    WRITE (6, '(A,2X,2I2)') ' ***',IXYZ,I
198 CC    WRITE (6, '(SF14.8)') (PHI(IXYZ,I,IP), IP=1,M0)
199      14 CONTINUE
200 *
201 C      EINDIMENSIONALE MATRIXELEMENTE ; SIMPSON-INTEGRATION
202 C      XPOVD POTENTIELLE ENERGIE; XUEBD UEBERLAPPINTEGRALE
203 C      XKIND KINETISCHE ENERGIE
204 *
205 C      POTENTIELLE ENERGIE
206      DX = (XLIM(NLIM)-XLIM(1))/(M0-1)
207      DX2 = DX*DX
208      DO 140 IP=1,M0
209      140 XI(IP) = XLIM(1) + (IP-1)*DX
210 *
211      DO 150 IXYZ=1,3
212 *
213      DO 150 I=1,KL1(IXYZ)
214      DO 150 J=1,I
215      IJ = I*(I-1)/2 + J
216 *
217      DO 150 ILIM=1,NLIM-1
218      IP1 = NRP(ILIM )
219      IP2 = NRP(ILIM+1)
220 *
221      POTO = PHI(IXYZ,I,IP1) * PHI(IXYZ,J,IP1)
222      POT1 = POTO * XI(IP1)
223      POT2 = POT1 * XI(IP1)
224      P0 = PHI(IXYZ,I,IP2) * PHI(IXYZ,J,IP2)
225      P1 = P0 * XI(IP2)
226      P2 = P1 * XI(IP2)
227      POTO = POTO + P0
228      POT1 = POT1 + P1
229      POT2 = POT2 + P2
230 *
231      DO 151 IP=IP1+1,IP2-1,2
232      P0 = 4.* PHI(IXYZ,I,IP) * PHI(IXYZ,J,IP)
233      P1 = P0 * XI(IP)
234      P2 = P1 * XI(IP)
235      POTO = POTO + P0
236      POT1 = POT1 + P1
237      151 POT2 = POT2 + P2
238 *
239      DO 152 IP=IP1+2,IP2-2,2
240      P0 = 2.* PHI(IXYZ,I,IP) * PHI(IXYZ,J,IP)
241      P1 = P0 * XI(IP)
242      P2 = P1 * XI(IP)
243      POTO = POTO + P0
244      POT1 = POT1 + P1
245      152 POT2 = POT2 + P2
246 *
247      CINT = 3.*(IP2-IP1)
248      CINT = (XI(IP2)-XI(IP1))/CINT
249      A(IXYZ,ILIM,0,IJ) = CINT * POT0
250      A(IXYZ,ILIM,1,IJ) = CINT * POT1
251      150 A(IXYZ,ILIM,2,IJ) = CINT * POT2
252 *
253 C      UEBERLAPP
254      DO 160 IXYZ=1,3
255      DO 160 I=1,KL1(IXYZ)
256      DO 160 J=1,I

```

```

257      IJ = I*(I-1)/2 + J
258      UEB(IXYZ,I,J) = 0.
259      DO 160 ILIM=1,NLIM-1
260      UEB(IXYZ,I,J) = UEB(IXYZ,I,J) + A(IXYZ,ILIM,0,IJ)
261 160 UEB(IXYZ,J,I) = UEB(IXYZ,I,J)
262 *
263 C      KINETISCHE ENERGIE
264      M1 = M0-1
265      M2 = M0-2
266      M3 = M0-3
267      M4 = M0-4
268      M5 = M0-5
269      M6 = M0-6
270      M7 = M0-7
271      M8 = M0-8
272 *
273 C      KOEFFIZIENTEN ZUR BESTIMMUNG DER 2. ABLEITUNG
274 C      DIE ABLEITUNGEN AN DEN RAENDERN WERDEN MIT WENIGER PUNKTEN ERMITTELT
275      A51 = -1./12.
276      A52 = 4./3.
277      A53 = -2.5
278 *
279      A71 = 1./90.
280      A72 = -3./20.
281      A73 = 1.5
282      A74 = -49./18.
283 *
284      A91 = -1./560.
285      A92 = 8./315.
286      A93 = -.2
287      A94 = 1.6
288      A95 = -820./288.
289 *
290      A111 = 1./3150.
291      A112 = -10./2016
292      A113 = 10./252.
293      A114 = -10./42.
294      A115 = 5./3.
295      A116 = -26345./9000.
296 *
297 C      2. ABLEITUNGEN PHI2 AUS PHI
298      DO 170 IXYZ=1,3
299      DO 170 I=1,KL1(IXYZ)
300      DO 171 IP=6,M5
301      PHI2(IXYZ,I,IP) = A111*PHI(IXYZ,I,IP+5) + A112*PHI(IXYZ,I,IP+4)
302      F      + A113*PHI(IXYZ,I,IP+3) + A114*PHI(IXYZ,I,IP+2)
303      F      + A115*PHI(IXYZ,I,IP+1) + A116*PHI(IXYZ,I,IP )
304      F      + A115*PHI(IXYZ,I,IP-1) + A114*PHI(IXYZ,I,IP-2)
305      F      + A113*PHI(IXYZ,I,IP-3) + A112*PHI(IXYZ,I,IP-4)
306      F      + A111*PHI(IXYZ,I,IP-5)
307 171 PHI2(IXYZ,I,IP) = PHI2(IXYZ,I,IP)/DX2
308 *
309      PHI2(IXYZ,I, 1) = 0.
310      PHI2(IXYZ,I,M0) = 0.
311 *
312      PHI2(IXYZ,I, 2) = PHI(IXYZ,I, 3) - 2.*PHI(IXYZ,I, 2)
313      F      + PHI(IXYZ,I, 1)
314      PHI2(IXYZ,I, 2) = PHI2(IXYZ,I, 2)/DX2
315      PHI2(IXYZ,I,M1) = PHI(IXYZ,I,M0) - 2.*PHI(IXYZ,I,M1)
316      F      + PHI(IXYZ,I,M2)
317      PHI2(IXYZ,I,M1) = PHI2(IXYZ,I,M1)/DX2
318 *
319      PHI2(IXYZ,I, 3) = A51*PHI(IXYZ,I, 5) + A52*PHI(IXYZ,I, 4)
320      F      + A53*PHI(IXYZ,I, 3) + A52*PHI(IXYZ,I, 2)

```

```

321 F + A51*PHI(IXYZ,I, 1)
322 PHI2(IXYZ,I, 3) = PHI2(IXYZ,I, 3)/DX2
323 PHI2(IXYZ,I,M2) = A51*PHI(IXYZ,I,M0) + A52*PHI(IXYZ,I,M1)
324 F + A53*PHI(IXYZ,I,M2) + A52*PHI(IXYZ,I,M3)
325 F + A51*PHI(IXYZ,I,M4)
326 PHI2(IXYZ,I,M2) = PHI2(IXYZ,I,M2)/DX2
327 *
328 PHI2(IXYZ,I, 4) = A71*PHI(IXYZ,I, 7) + A72*PHI(IXYZ,I, 6)
329 F + A73*PHI(IXYZ,I, 5) + A74*PHI(IXYZ,I, 4)
330 F + A73*PHI(IXYZ,I, 3) + A72*PHI(IXYZ,I, 2)
331 F + A71*PHI(IXYZ,I, 1)
332 PHI2(IXYZ,I, 4) = PHI2(IXYZ,I, 4)/DX2
333 PHI2(IXYZ,I,M3) = A71*PHI(IXYZ,I,M0) + A72*PHI(IXYZ,I,M1)
334 F + A73*PHI(IXYZ,I,M2) + A74*PHI(IXYZ,I,M3)
335 F + A73*PHI(IXYZ,I,M4) + A72*PHI(IXYZ,I,M5)
336 F + A71*PHI(IXYZ,I,M6)
337 PHI2(IXYZ,I,M3) = PHI2(IXYZ,I,M3)/DX2
338 *
339 PHI2(IXYZ,I, 5) = A91*PHI(IXYZ,I, 9) + A92*PHI(IXYZ,I, 8)
340 F + A93*PHI(IXYZ,I, 7) + A94*PHI(IXYZ,I, 6)
341 F + A95*PHI(IXYZ,I, 5) + A94*PHI(IXYZ,I, 4)
342 F + A93*PHI(IXYZ,I, 3) + A92*PHI(IXYZ,I, 2)
343 F + A91*PHI(IXYZ,I, 1)
344 PHI2(IXYZ,I, 5) = PHI2(IXYZ,I, 5)/DX2
345 PHI2(IXYZ,I,M4) = A91*PHI(IXYZ,I,M0) + A92*PHI(IXYZ,I,M1)
346 F + A93*PHI(IXYZ,I,M2) + A94*PHI(IXYZ,I,M3)
347 F + A95*PHI(IXYZ,I,M4) + A94*PHI(IXYZ,I,M5)
348 F + A93*PHI(IXYZ,I,M6) + A92*PHI(IXYZ,I,M7)
349 F + A91*PHI(IXYZ,I,M8)
350 170 PHI2(IXYZ,I,M4) = PHI2(IXYZ,I,M4)/DX2
351 *
352 DO 180 IXYZ=1,3
353 *
354 DO 180 I=1,KL1(IXYZ)
355 DO 180 J=1,KL1(IXYZ)
356 *
357 XKIN = PHI2(IXYZ,I,1 ) * PHI(IXYZ,J,1 )
358 F + PHI2(IXYZ,I,M0) * PHI(IXYZ,J,M0)
359 DO 181 IP=2,M0-1,2
360 181 XKIN = XKIN + 4.* PHI2(IXYZ,I,IP) * PHI(IXYZ,J,IP)
361 DO 182 IP=3,M0-2,2
362 182 XKIN = XKIN + 2.* PHI2(IXYZ,I,IP) * PHI(IXYZ,J,IP)
363 *
364 CINT = 3.*(M0-1)
365 CINT = (XI(M0)-XI(1))/CINT
366 T(IXYZ,I,J) = CINT * XMATO * XKIN
367 180 T(IXYZ,J,I) = T(IXYZ,I,J)
368 *
*****
688
689 FUNCTION F(I)
690 C BASISFUNKTIONSWERTE
691 PARAMETER (C0=.751125,C1=.531126,C2=.265563,C3=.108416,C4=.038331,
692 F C5=.012121,C6=.003499,C7=.00093517,C8=.00023379,
693 F C9=.00005510,C10=.00001232)
694 COMMON C,E, X1,X2,X4,X6,X8,X10
695 GOTO (10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20) I+1
696 10 F = C0*C * E
697 RETURN
698 11 F = C1*C * 2.*X1 * E
699 RETURN
700 12 F = C2*C * (4.*X2-2.) * E
701 RETURN
702 13 F = C3*C * X1*(8.*X2-12.) * E

```

```

703      RETURN
704 14 F = C4*C * (16.*X4-48.*X2+12.) * E
705      RETURN
706 15 F = C5*C * X1*(32.*X4-160.*X2+120.) * E
707      RETURN
708 16 F = C6*C * 8.*(8.*X6-60.*X4+90.*X2-15.) * E
709      RETURN
710 17 F = C7*C * 16.*X1*(-8.*X6+84.*X4-210.*X2+105.) * E
711      RETURN
712 18 F = C8*C * 16.*(16.*X8-224.*X6+840.*X4-840.*X2+105.) * E
713      RETURN
714 19 F = C9*C * 32.*X1*(-16.*X8+288.*X6-1512.*X4
715 . +2520.*X2-945.) * E
716      RETURN
717 20 F = C10*C * 32.*(32.*X10-720.*X8+5040.*X6-12600.*X4
718 . +9450.*X2-945.) * E
719      RETURN
720      END

```



```

065 C      COMMON /CPOT/ VPOT(N1L,ODN1GR), N1GRAD, I1LIM
066 *
067 C      ANWEISUNGSFUNKTION
068      POT(X) = .00958 - .08560*X*X + .19125*X*X*X*X
069 C      F      - .01087*X + .00303*X*X*X
070 *
071      READ (4,*) NRMAX,MAXNIV, EMIN,EMAX,ESCHR, DE, V1MAX
072      READ (4,*) (STEUER(I), I=1,5), TEXT
073      READ (4,*) XM, (XR(I),YR(I), I=1,2), KO
074      READ (4,*) MPUNKT, NFX, FQMIN,FQMAX, X1MIN,X1MAX
075      READ (4,*) (NXGRAD(I),XOM(I),XV(I), I=1,NFX)
076      READ (4,*) XMIN,XMAX, YMIN,YMAX, FAKTP,FAKTB, NFXMIN,NFXMAX
077      WRITE (6,('1X,A')) TEXT
078 *
079      XM = XM*PROTEL
080      EMIN = EMIN /ENERG
081      EMAX = EMAX /ENERG
082      ESCHR = ESCHR/ENERG
083      DE = DE /ENERG
084      V1MAX = V1MAX/ENERG
085      DO 17 I=1,NFX
086      17 XOM(I) = XOM(I)/ENERG
087 *
088 C      GITTERPUNKTE
089 C      DX = (X1MAX-X1MIN)/(MPUNKT-1)
090 C      DO 23 IX=1,MPUNKT
091 C      X1(IX) = X1MIN + (IX-1)*DX
092 C      23 V1(IX) = POT(X1(IX))
093 *
094 C      ZUFALLSPUNKTE
095      I1 = 0
096      DO 23 I=1,1000
097      XO = X1MAX * (2.*RANF()-1.)
098      VO = POT(XO)
099      IF (VO.LE.V1MAX) THEN
100          I1 = I1+1
101          X1(I1) = XO
102          V1(I1) = VO
103          IF (I1.EQ.MPUNKT) GOTO 30
104      END IF
105      23 CONTINUE
106 *
107      30 IF (STEUER(5).EQ.'PLOT') THEN
108          CALL SHEET (1,250,180)
109          CALL WINDOW (0,250, 0,180)
110          CALL FRAME
111          CALL USCALE (EMIN,EMAX,0, FQMIN,FQMAX,0)
112          CALL SETEXT ('L','M',0)
113          CALL SIZE (3)
114          EO = EMIN + .05*(EMAX-EMIN)
115          FO = FQMIN + .05*(FQMAX-FQMIN)
116          CALL MOVETO (EO,FO)
117          WRITE (67,('A,2X,2(F9.2,2X),2(E9.3E2)'))
118      F      'EMIN,EMAX, FQMIN,FQMAX',
119      F      EMIN*ENERG,EMAX*ENERG, FQMIN,FQMAX
120      END IF
121 *
122      XACC = DE/10.
123      E = EMIN-ESCHR
124      NIV = 0
125      IPLOT = 0
126 *
127      DO 1 NR=1,NRMAX
128 *

```

```

129 C   ERMITTLUNG DES NAECHSTEN E
130 CALL ITER (NR,NE,NIV,MINIM,IFQ, XACC, ESCHR,DE,FQUADR,EN,E)
131 IF (MINIM.EQ.1) WRITE (6,'(5F14.9)') (C(I),I=1,N)
132 IF (E.GT.EMAX) GOTO 37
133 IF (NIV.EQ.MAXNIV) STOP 'MAXNIV'
134 IR=1
135 *
136 DO 2 I=1,MPUNKT
137 K = 0
138 DO 2 I1=1,NFX
139 IX = NXGRAD(I1)
140 CX = SQRT(XM*XOM(I1))
141 X = X1(I) - XV(I1)
142 QX = CX*X
143 CIJ = CX**IX
144 K = K+1
145 IF (IX.EQ.0) THEN
146 F0 = 1.
147 F1X = 0
148 GOTO 12
149 END IF
150 F0 = QX**IX
151 F1X = CIJ * IX * X**(IX-1)
152 12 IF (IX.LE.1) THEN
153 F2X = 0
154 GOTO 14
155 END IF
156 F2X = CIJ * IX * (IX-1) * X**(IX-2)
157 *
158 14 EX0 = -.5*QX*QX
159 EX2X = -CX*CX
160 EX1X = EX2X*X
161 *
162 IF (EX0.LT.-650.) EE = 0
163 IF (EX0.GE.-650.) EE = EXP(EX0)
164 PSIO = F0*EE
165 PSI2X = ( F2X + F1X*EX1X + F0*EX2X + (F1X + F0*EX1X) * EX1X )
166 P * EE
167 PSIV = PSIO*v1(I)
168 PSIE = PSIO*E
169 2 A(I+1,K) = -1./(2*XM)*PSI2X + PSIV -PSIE
170 *
171 N = K
172 C   RANDBEDINGUNG C(KO) = CKO
173 M = MPUNKT+1
174 DO 3 I1=1,NFX
175 3 A(1,I1) = 0.
176 A(1,KO) = 1.
177 *
178 DO 4 I=1,MPUNKT
179 4 B(I+1) = 0.
180 B(1) = YR(IR)
181 *
182 IF (M.GT.NAZ) STOP 'NAZ ZU KLEIN'
183 NB = 1
184 IND = 0
185 C   COM(1) = 1.
186 C   COM(2) = 0.
187 C   COM(3) = 1.
188 CALL LLBQF (A,NAZ,M,N,B,NAZ,NB,IND,COM,C,NAS,IWK,WK,IER)
189 *
190 C   QUADRATISCHER FEHLER (NEUER ORDINATENWERT FQUADR(IFQ))
191 FQUADR(NE) = 0
192 DO 7 K=1,M

```

```

193 7 FQUADR(NE) = FQUADR(NE) + WK(K)*WK(K)
194 FQUADR(NE) = SQRT(FQUADR(NE))/MPUNKT
195 FQU = FQUADR(NE)
196 IF (IFQ.NE.0) THEN
197 DO 35 J=NE, IFQ+1, -1
198 35 FQUADR(J) = FQUADR(J) + FQU
199 FQUADR(IFQ) = FQU
200 GOTO 36
201 END IF
202 *
203 36 CONTINUE
204 C LINEARES FEHLER
205 FLIN = 0
206 DO 8 K=1, M
207 8 FLIN = FLIN + ABS WK(K)
208 FLIN = FLIN/MPUNKT
209 *
210 *
211 WRITE (6, '(1X, A, F11.5, 2(2X, A, E11.5E2), 2X, A, F6.2, 2X, A, F7.2)')
212 F 'EN=', E*ENERG, 'FQUADR=', FQU, 'FLIN=', FLIN,
213 F 'XV1=', XV(1), 'XOM1=', XOM(1)*ENERG
214 IF (IER.NE.0) WRITE (6, '(1X, A, I3)') 'IER = ', IER
215 *
216 IF (STEUER(4).EQ.'RES') THEN
217 IF (M/5.-M/5 .LT. 1E-6) JMAX = M/5
218 IF (M/5.-M/5 .GT. 1E-6) JMAX = M/5
219 DO 26 J=1, JMAX
220 26 WRITE (6, '(1X, A, I2.2, 1X, 5(F6.2, 1X, E7.2E1)')
221 F 'RES', J, (X1(I), WK(I), I=(J-1)*5+1, MIN(J*5, M))
222 END IF
223 *
224 IF (STEUER(1).EQ.'F') THEN
225 XSCHR = (XMAX-XMIN)/(NP-1)
226 DO 11 I=1, NP
227 XP(I) = XMIN + (I-1)*XSCHR
228 11 YP(IR, I) = PSI(XP(I))
229 END IF
230 *
231 IF (STEUER(2).EQ.'PSI') THEN
232 IF (IR.EQ.1 .OR. STEUER(3).EQ.'PSIPOT') CALL SHEET (1, 250, 180)
233 CALL LINTYP(5, '-F')
234 CALL WINDOW (0, 250, 0, 180)
235 CALL FRAME
236 XSCHR = (XMAX-XMIN)/(NPLOT-1)
237 DO 13 I=1, NPLOT
238 XPLOT(I) = XMIN + (I-1)*XSCHR
239 13 YPLOT(I) = PSI(XPLOT(I))
240 *
241 YPMIN = 1000.
242 YPMAX = -1000.
243 DO 15 I=1, NPLOT
244 IF (YPLOT(I).LT.YPMIN) YPMIN = YPLOT(I)
245 IF (YPLOT(I).GT.YPMAX) YPMAX = YPLOT(I)
246 15 CONTINUE
247 *
248 CALL USCALE (XPLOT(1), XPLOT(NPLOT), 0, YPMIN, YPMAX, 0)
249 CALL MOVETO (XMIN, 0)
250 CALL DRAWTO (XMAX, 0)
251 CALL MOVETO (0, YPMIN)
252 CALL DRAWTO (0, YPMAX)
253 CALL CURVE (1, NPLOT, XPLOT, YPLOT, 'DSPLN1')
254 END IF
255 *
256 IF (STEUER(3).EQ.'PSIPOT') THEN

```

```

257 IF (IR.EQ.1) CALL SHEET (1,250,180)
258 CALL LINTYP(5,'-F')
259 CALL WINDOW (0,250, 0,180)
260 CALL FRAME
261 CALL USCALE (XMIN,XMAX,0, YMIN,YMAX,0)
262 *
263 C POTENTIAL
264 C I1MAX = NPLOT/(N1LIM-1)
265 C NPMAX = I1MAX*(N1LIM-1)
266 C DXP = (XPMAX-XPMIN)/(NPMAX-1)
267 C IP = 0
268 C DO 123 I1LIM=1,N1LIM-1
269 C DO 124 I1=1,1000
270 C IP = IP+1
271 C XP(IP) = XPMIN + (IP-1)*DXP
272 C IF (XPLOT(IP).LT.X1LIM(I1LIM) .OR.
273 C F XPLOT(IP).GT.X1LIM(I1LIM+1)) THEN
274 C IP = IP-1
275 C GOTO 123
276 C END IF
277 C 124 YPLOT(IP) = POT(XP(IP))
278 C 123 CONTINUE
279 C CALL CURVE (1,NPLOT, XPLOT,YPLOT, 'DSPLN1')
280 CALL CURVE (1,MPUNKT, X1,V1, 'DSPLN1')
281 *
282 C EIGENFUNKTION
283 CALL MOVETO (XMIN+.10*(XMAX-XMIN),E)
284 CALL DRAWTO (XMAX-.15*(XMAX-XMIN),E)
285 CALL SETEXT ('L','M',0)
286 CALL SIZE (3)
287 WRITE (67,'(F7.1)') E*ENERG
288 XSCHR = (XMAX-XMIN)/(NPLOT-1)
289 DO 19 I=1,NPLOT
290 XPLOT(I) = XMIN + (I-1)*XSCHR
291 19 YPLOT(I) = FAKTP * PSI(XPLOT(I)) + E
292 CALL CURVE (1,NPLOT, XPLOT,YPLOT, 'DSPLN1')
293 *
294 IF (IR.EQ.1) THEN
295 C BASISFUNKTION(EN)
296 CALL LINTYP (5,' -F')
297 DO 20 IPX=NFXMIN,NFXMAX
298 DO 21 I=1,NPLOT
299 21 YPLOT(I) = FAKTB * BAS(XPLOT(I)) + E
300 20 CALL CURVE (1,NPLOT, XPLOT,YPLOT, 'DSPLN1')
301 END IF
302 END IF
303 *
304 IF (STEUER(1).EQ.'F') WRITE (6,'(1X,A,2X,8E9.3E2)')
305 F 'Y1', (YP(1,I), I=1,NP)
306 *
307 IF (STEUER(5).EQ.'PLOT') THEN
308 IPLOT = IPLOT+1
309 IF (IFQ.EQ.0) THEN
310 EPLOT(IPLOT) = EN(NE)
311 FQPLOT(IPLOT) = FQUADR(NE)
312 ELSE
313 EPLOT(IPLOT) = EN(IFQ)
314 FQPLOT(IPLOT) = FQUADR(IFQ)
315 END IF
316 END IF
317 *
318 1 CONTINUE
319 *
320 37 IF (STEUER(5).EQ.'PLOT') THEN

```

```

331      DO 24 I=1,IPLOT-1
332      DO 24 J=I+1,IPLOT
333      IF (EPLLOT(J).LT.EPLLOT(I)) THEN
334          EE = EPLLOT(I)
335          EPLLOT(I) = EPLLOT(J)
336          EPLLOT(J) = EE
337          FF = FQPLLOT(J)
338          FQPLLOT(J) = FQPLLOT(I)
339          FQPLLOT(I) = FF
340      END IF
341 24  CONTINUE
342      CALL CURVE (1,IPLOT, EPLLOT,FQPLLOT, 'DSPLN1')
343  END IF
344
345      IF (E.GT.EMAX) STOP 'EMAX'
346      STOP 'NRMAX'
347  END
348 *****
349  FUNCTION PSI(X0)
350  C
351  EIGENFUNKTION
352
353  PARAMETER (NAS=20,NFUNK=30)
354  DIMENSION C(NAS), XV(NFUNK), XOM(NFUNK),NXGRAD(NFUNK)
355  COMMON IFX, NFX, C, XM, XV, XOM, NXGRAD
356
357  PSI = 0.
358  N = 0
359  DO 3 I=1,NFX
360  IX = NXGRAD(I1)
361  QX = SQRT(XM*XOM(I1)) * (X0-XV(I1))
362  N = N+1
363  ENO = -.5*QX*QX
364  IF (EXO.LT.-650.) PSIO = 0
365  IF (EXO.GE.-650.) PSIO = EXP(EXO)
366  FO = QX**IX
367  PSI = PSI - C(N)*FO*PSIO
368
369  RETURN
370  END
371 *****
372  FUNCTION BAS(X0)
373  C
374  BASISFUNKTION
375
376  PARAMETER (NAS=20,NFUNK=30)
377  DIMENSION C(NAS), XV(NFUNK), XOM(NFUNK), NXGRAD(NFUNK)
378  COMMON IFX, NFX, C, XM, XV, XOM, NXGRAD
379
380  IX = NXGRAD(IFX)
381  QX = SQRT(XM*XOM(IFX)) * (X0-XV(IFX))
382  EXO = -.5*QX*QX
383  IF (EXO.LT.-650.) PSIO = 0
384  IF (EXO.GE.-650.) PSIO = EXP(EXO)
385  FO = QX**IX
386  BAS = FO*PSIO
387
388  RETURN
389  END
390 *****
391  FUNCTION POT(X)
392  C
393  POTENTIAL
394
395  PARAMETER (N1L=2, N1GR=4)
396  COMMON /CPOT/ VPOT(N1L,ODN1GR), N1GRAD, I1LIM
397  POT = VPOT(I1LIM,0)

```

```

385 DO 1 I=1,N1GRAD
386 1 POT = POT + VPOT(IILIM,I) * X**I
387 RETURN
388 END
389 *****
390 FUNCTION FUNC(X)
391 PARAMETER (NPMAX=20,LAK=NPMAX+4)
392 COMMON /CFUNC/ NE4,AK(LAK),COEFF(LAK)
393 CALL EO2BBF (NE4,AK,COEFF,X,FUNC,IFAIL)
394 RETURN
395 END
396 *****
397 SUBROUTINE ITER (NR,NE,NIV,MINIM,IFQ, XACC, ESCHR,DE,FQUADR,EN,E)
398 *
399 C ERMITTLUNG DES NAECHSTEN E
400 C NR = NUMMER DER ENERGIE E
401 C NE = ZAHL DER EN'S FUER KUBISCHEN SPLINE
402 C IFQ = 0 D KEINE UOORDNUNG VON FQUADR
403 C IFQ = 1 D UOORDNUNG AB FQUADR(I)
404 C MINIM = 0.D BEIM LETZTEN LAUF DURCH NR-SCHLEIFE KEIN MINIMUM
405 C MINIM = 1.D BEIM LETZTEN LAUF DURCH NR-SCHLEIFE MINIMUM
406 *
407 PARAMETER (NPMAX=20,LAK=NPMAX+4,LWRK=6*NPMAX+16,
408 EPS=1E-8,MAXPN=100,STEP=3., ENERG=219476.)
409 DIMENSION EN(NPMAX),FQUADR(NPMAX),WRK(LWRK)
410 COMMON /CFUNC/ NE4,AK(LAK),COEFF(LAK)
411 EXTERNAL FUNC
412 *
413 IF (NR.LE.4) THEN
414 E = E + ESCHR
415 NE = NP
416 NE4 = NE+4
417 EN(NE) = E
418 EALT = E
419 IFQ = 0
420 MINIM = 0
421 END IF
422 *
423 IF (NR.GE.5) THEN
424 IF (FQUADR(2).GT.FQUADR(3) .AND. FQUADR(NE).GT.FQUADR(3)
425 .AND. MINIM.EQ.0) THEN
426 CALL EO1BAF (NE,EN,FQUADR,AK,COEFF,LAK,WRK,LWRK,IFAIL)
427 BOUND = .5*(EN(NE)-EN(2)) - EPS
428 E = .5*(EN(2)+EN(NE))
429 CALL ZXLSF (FUNC,E,STEP,BOUND,XACC,MAXPN,IER)
430 *
431 C EINSORTIEREN VON E IN EN(I) (NEUER ABSZISSENWERT E=EN(IFQ))
432 NEALT = NE
433 NE = NE+1
434 NE4 = NE4+1
435 IF (E.GT.EN(NEALT)) EN(NE) = E
436 DO 31 I=1,NEALT
437 IF (E.LT.EN(I)) THEN
438 DO 32 J=NE,I+1,-1
439 EN(J) = EN(J-1)
440 EN(I) = E
441 IFQ = I
442 GOTO 33
443 END IF
444 31 CONTINUE
445 *
446 32 CONTINUE
447 IF (ABS(E-EALT).LT.DE) THEN
448 C MINIMUM GEFUNDEN

```

```
449 *
450       WRITE (6, '(1X,A,F11.5)') 'EN=',E*ENERG
451       E = EN(NE) + ESCHR
452       EN(1) = EN(NE-2)
453       EN(2) = EN(NE-1)
454       EN(3) = EN(NE)
455       EN(4) = E
456       NE = 4
457       NE4 = 8
458       NIV = NIV+1
459       IFQ = 0
460       MINIM = 1
461       END IF
462       EALT = E
463     ELSE
464       E = E+ESCHR
465 C     ANHAENGEN VON E AN EN(I)
466       EN(1) = EN(2)
467       EN(2) = EN(3)
468       EN(3) = EN(4)
469       EN(4) = E
470       FQUADR(1) = FQUADR(2)
471       FQUADR(2) = FQUADR(3)
472       FQUADR(3) = FQUADR(4)
473       IFQ = 0
474       MINIM = 0
475     END IF
476   END IF
477 *
478   RETURN
479 END
```

```

001 PROGRAM WF4 (SCF,OUT, TAPE4=SCF,TAPE6=OUT)
002 *
003 CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
004 CC
005 CC LOESUNG DER ZWEIDIMENSIONALEN STATIONAEREN SCHROEDINGERGLEICHUNG MIT
006 CC BASISFUNKTIONENANSATZ. ES WERDEN LEDIGLICH DIE FUNKTIONSWERTE DER BASIS-CC
007 CC FUNKTIONEN SOWIE DEREN ZWEITE ABLEITUNGEN UND DAS POTENTIAL PUNKTWEISE
008 CC BENOETIGT. INTEGRATION IST NICHT ERFORDERLICH.
009 CC -----
010 CC
011 CC METHODE
012 CC -----
013 CC DIE EIGENFUNKTIONEN PSI WERDEN DARGESTELLT MIT DEN BASISFUNKTIONEN PHI
014 CC  $\Psi(X,Y) = \sum_{J=1..N} C_J * \Phi_J(X,Y)$  ("": INDEX)
015 CC FUER DIE N DISKRETEN PUNKTE (X'I,Y'I) (I=1...N) ERGEBEN SICH
016 CC N GLEICHUNGEN
017 CC  $\sum_{J=1..N} H C_J * \Phi_J(X'I,Y'I) = E * \sum_{J=1..N} \Phi_J(X'I,Y'I)$ .
018 CC MIT DEN ABKUERZUNGEN  $H'_{IJ.D} = H \Phi_J(X'I,Y'I)$ 
019 CC UND  $\Phi'_{IJ.D} = \Phi_J(X'I,Y'I)$ 
020 CC ERGIBT SICH EIN NICHTHERMITESCHES EIGENWERTPROBLEM
021 CC
022 CC  $(H'_{11} \dots H'_{1N}) (C'_1) (\Phi'_{11} \dots \Phi'_{1N}) (C'_1)$ 
023 CC  $(\dots \dots) * (\dots) - E * (\dots \dots) * (\dots)$ 
024 CC  $(H'_{N1} \dots H'_{NN}) (C'_N) (\Phi'_{N1} \dots \Phi'_{NN}) (C'_N)$ 
025 CC
026 CC WEGEN DER NICHTHERMITIZITAET KOENNEN DIE EIGENWERTE KOMPLEX SEIN. JE
027 CC GERINGER DER IMAGINAERE ANTEIL IST, UM SO BESSER IST DER BASIS-
028 CC FUNKTIONENSATZ.
029 CC -----
030 CC
031 CC INPUT-VARIABLEN
032 CC -----
033 CC V STEUERPARAMETER; ERMOEGLICHT VARIATION VON VERSCHIEBUNGS-
034 CC UND STAUCHUNGSPARAMETERN
035 CC STEUER STEUERPARAMETER FUER OUTPUT
036 CC TEXT (ZUR EIGENEN DOKUMENTATION)
037 CC XMIN,XMAX,NXMAX MINIMALE UND MAXIMALE ABSZISSENWERTE, ANZAHL
038 CC EBENSO Y
039 CC XM,YM MASSEN
040 CC MPUNKT ZAHL DER STUETZSTELLEN, AN DENEN BASISFUNKTIONSWERTE ZU
041 CC BERECHNEN SIND
042 CC NFX,NFY ZAHL DER EINDIMENSIONALEN BASISFUNKTIONEN
043 CC NXGRAD GRAD DER BASISFUNKTIONEN (X)
044 CC XOM,XV STAUCHUNGS- UND VERSCHIEBUNGSPARAMETER (ENTSPRECHEND Y)
045 CC
046 CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
047 *
048 C BEACHTE PARAMETER-ANWEISUNG IM FUNCTION-UNTERPROGRAMM!
049 C PARAMETER (NAB=60, ENERG=219476., PROTEL=1836.1,
050 F AL=.5292, NFUNK=10,NFMAX=10)
051 DIMENSION A(NAB,NAB),B(NAB,NAB),C(NAB),
052 F ALFR(NAB),ALFI(NAB),BETA(NAB),EV(NAB,NAB),ITER(NAB),
053 F XV(NFUNK),YV(NFUNK),
054 F XOM(NFUNK),YOM(NFUNK),
055 F NXGRAD(NFUNK),NYGRAD(NFUNK),NRYMIN(NFUNK),NRYMAX(NFUNK),
056 F XMIN(NFMAX),XMAX(NFMAX),NXMAX(NFMAX),
057 F YMIN(NFMAX),YMAX(NFMAX),NYMAX(NFMAX)
058 CHARACTER TEXT*80, V*3, STEUER(9)*2
059 COMMON NFX,NFY, XM,YM, EV, XV,YV, XOM,YOM, NXGRAD,NYGRAD,
060 F NRYMIN,NRYMAX, NEV
061 LOGICAL MATV
062 *
063 C ANWEISUNGSFUNKTION
064 POT(X,Y) = .00958 - .08560*X*X + .19125*X*X*X*X - .02314*Y

```

```

065      F      + .10399*X*X*Y + .03893*Y*Y
066 C      F      - .00362*X + .00101*X*X*X - .00012*X*Y
067 C      FX=1E13D -36.23104*X + 10.11280*X*X*X -1.16686*X*Y
068 *
069      READ (4,*) V,NV, VMIN,VMAX,IVMAX
070      READ (4,*) (STEUER(I), I=1,9), TEXT
071      READ (4,*) NFELD, DELTAX,DELTAY, N11,N22
072      READ (4,*) (XMIN(I),XMAX(I),NXMAX(I),
073 F      YMIN(I),YMAX(I),NYMAX(I), I=1,NFELD)
074      READ (4,*) XM,YM,EPS1
075      READ (4,*) MPUNKT, NFX,NFY
076      READ (4,*) (NXGRAD(I),NRYMIN(I),NRYMAX(I),XOM(I),XV(I), I=1,NFX)
077      READ (4,*) (NYGRAD(I), YOM(I),YV(I), I=1,NFY)
078      READ (4,*) XPMIN,XPMAX, YPMIN,YPMAX, NEV
079      WRITE (6,'(1X,A)') TEXT
080 *
081      IF (N11.EQ.1) DXSCHR = 0.
082      IF (N11.EQ.1) DELTAX = 0.
083      IF (N11.NE.1) DXSCHR = 2.*DELTAX/(N11-1)
084      IF (N22.EQ.1) DYSCHR = 0.
085      IF (N22.EQ.1) DELTAY = 0.
086      IF (N22.NE.1) DYSCHR = 2.*DELTAY/(N22-1)
087      XM = XM*PROTEL
088      YM = YM*PROTEL
089      DO 17 I=1,NFX
090      XV(I) = XV(I)/AL
091 17 XOM(I) = XOM(I)/ENERG
092      DO 18 I=1,NFY
093      YV(I) = YV(I)/AL
094 18 YOM(I) = YOM(I)/ENERG
095 *
096      IF (IVMAX.NE.1) VSCHR = (VMAX-VMIN)/(IVMAX-1)
097      IF (IVMAX.EQ.1) VSCHR = 0.
098      DO 1 IV=1,IVMAX
099      VAR = VMIN + (IV-1)*VSCHR
100      IF (V.EQ.'XOM') XOM(NV) = VAR/ENERG
101      IF (V.EQ.'YOM') YOM(NV) = VAR/ENERG
102      IF (V.EQ.'XV') XV(NV) = VAR
103      IF (V.EQ.'YV') YV(NV) = VAR
104 *
105 C      PUNKTE
106      IP = 0
107      DO 2 I=1,NFELD
108      DO 2 IPX=1,NXMAX(I)
109      XO = XMIN(I) + 1.*(IPX-1)/(NXMAX(I)-1)*(XMAX(I)-XMIN(I))
110      DO 2 IPY=1,NYMAX(I)
111      YO = YMIN(I) + 1.*(IPY-1)/(NYMAX(I)-1)*(YMAX(I)-YMIN(I))
112      IP = IP+1
113 *
114 C      FUNKTIONEN
115      IF = 0
116      DO 2 I1=1,NFX
117      IX = NXGRAD(I1)
118      CX = SQRT(XM*XOM(I1))
119      DO 2 I2=NRYMIN(I1),NRYMAX(I1)
120      IY = NYGRAD(I2)
121      CY = SQRT(YM*YOM(I2))
122      CIJ = CX**IX * CY**IY
123      IF = IF+1
124 *
125 C      MITTELUNG UEBER EIN PUNKTRECHTECK
126      APF = 0
127      BPF = 0
128      DO 29 I11=1,N11

```

```

129      X = X0-DELTAX + (I11-1)*DXSCHR - XV(I1)
130      QX = CX*X
131      DO 29 I22=1,N22
132      Y = Y0-DELTAY + (I22-1)*DYSCHR - YV(I2)
133      QY = CY*Y
134      V1 = POT(X,Y)
135 *
136      IF (IX.EQ.0)      THEN
137      F0 = 1.
138      F1X = 0
139      GOTO 11
140      END IF
141      F0 = QX**IX
142      F1X = CIJ * IX * X**(IX-1) * Y**IY
143 11 IF (IY.EQ.0)      THEN
144      F1Y = 0
145      GOTO 12
146      END IF
147      F0 = F0 * QY**IY
148      F1Y = CIJ * X**IX * IY * Y**(IY-1)
149 12 IF (IX.LE.1)      THEN
150      F2X = 0
151      GOTO 13
152      END IF
153      F2X = CIJ * IX * (IX-1) * X**(IX-2) * Y**IY
154 13 IF (IY.LE.1)      THEN
155      F2Y = 0
156      GOTO 14
157      END IF
158      F2Y = CIJ * X**IX * IY * (IY-1) * Y**(IY-2)
159 *
160 14 EX0 = MAX(-.5*QX*QX - .5*QY*QY , -675.)
161      EX2X = -CX*CX
162      EX2Y = -CY*CY
163      EX1X = EX2X*X
164      EX1Y = EX2Y*Y
165 *
166      PSIO = F0*EXP(EX0)
167      PSI2X = ( F2X + F1X*EX1X + F0*EX2X + (F1X + F0*EX1X) * EX1X )
168      F      * EXP(EX0)
169      PSI2Y = ( F2Y + F1Y*EX1Y + F0*EX2Y + (F1Y + F0*EX1Y) * EX1Y )
170      F      * EXP(EX0)
171      PSIV = PSIO*V1
172      APF = APF - 1./((2*XM)*PSI2X - 1./((2*YM)*PSI2Y + PSIV
173 29 BPF = BPF + PSIO
174 *
175      A(IP,IF) = APF/(N11*N22)
176      2 B(IP,IF) = BPF/(N11*N22)
177 *
178      IF (MPUNKT.NE.IP)      STOP 'MPUNKT.NE.IP'
179 *
180      DO 15 I=1,MPUNKT
181      BMAX = 0.
182      DO 16 J=1,MPUNKT
183      IF (ABS(B(I,J)).GT.ABS(BMAX))      BMAX = B(I,J)
184 16 CONTINUE
185      DO 20 J=1,MPUNKT
186      A(I,J) = A(I,J)/BMAX
187 20 B(I,J) = B(I,J)/BMAX
188 15 CONTINUE
189 *
190      IF (STEUER(1).EQ.' A' )      THEN
191      WRITE (6, '(1X,A)') 'MATRIX A'
192      DO 21 I=1,MPUNKT

```

```

193 21  WRITE (6,'(10F13.6)') (A(I,J), J=1,MPUNKT)
194     WRITE (6,'(/)')
195     END IF
196     IF (STEUER(2).EQ.' B') THEN
197         WRITE (6,'(1X,A)') 'MATRIX B'
198         DO 22 I=1,MPUNKT
199 22  WRITE (6,'(10F13.6)') (B(I,J), J=1,MPUNKT)
200     WRITE (6,'(/)')
201     END IF
202 *
203 C   EPS1 = 0.
204     MATV = .FALSE.
205     IF (STEUER(7).EQ.'EV') MATV = .TRUE.
206     IFAIL = 1
207     CALL F02BJF (MPUNKT, A,NAB, B,NAB, EPS1, ALFR,ALFI,BETA,
208 F      MATV, EV,NAB, ITER, IFAIL)
209     IF (IFAIL.NE.0) STOP 'IFAIL 0'
210 *
211     IF (STEUER(3).EQ.'AR') THEN
212         WRITE (6,'(1X,A)') 'ALFR'
213         WRITE (6,'(10E13.5E3)') (ALFR(I), I=1,MPUNKT)
214         WRITE (6,'(/)')
215     END IF
216     IF (STEUER(4).EQ.'AI') THEN
217         WRITE (6,'(1X,A)') 'ALFI'
218         WRITE (6,'(10E13.5E3)') (ALFI(I), I=1,MPUNKT)
219         WRITE (6,'(/)')
220     END IF
221     IF (STEUER(5).EQ.'BE') THEN
222         WRITE (6,'(1X,A)') 'BETA'
223         WRITE (6,'(10E13.5E3)') (BETA(I), I=1,MPUNKT)
224         WRITE (6,'(/)')
225     END IF
226     IF (STEUER(6).EQ.' C') THEN
227         DO 26 I=1,MPUNKT
228             IF (ABS(BETA(I)).GT.1E-200) THEN
229                 C(I) = ALFR(I)/BETA(I) * ENERG
230             ELSE
231                 C(I) = 99999.
232             END IF
233 26  CONTINUE
234         WRITE (6,'(1X,A)') 'C'
235         WRITE (6,'(10E13.5E3)') (C(I), I=1,MPUNKT)
236         WRITE (6,'(/)')
237         DO 28 I=1,MPUNKT
238             DO 28 J=I+1,MPUNKT
239                 IF (C(I).GT.C(J)) THEN
240                     XH = C(J)
241                     C(J) = C(I)
242                     C(I) = XH
243                 END IF
244 28  CONTINUE
245         WRITE (6,'(10E13.5E3)') (C(I), I=1,MPUNKT)
246         WRITE (6,'(/)')
247     END IF
248     IF (STEUER(7).EQ.'EV') THEN
249         WRITE (6,'(1X,A)') 'MATRIX EV'
250         DO 27 I=1,MPUNKT
251 27  WRITE (6,'(10F13.6)') (EV(I,J), J=1,MPUNKT)
252     WRITE (6,'(/)')
253     END IF
254     IF (STEUER(8).EQ.'IT') THEN
255         WRITE (6,'(1X,A)') 'ITER'
256         WRITE (6,'(40I3)') (ITER(I), I=1,MPUNKT)

```

```

257      WRITE (6, '(/)')
258      END IF
259      IF (STEUER(7).EQ.'EV' .AND. STEUER(9).EQ.' F') THEN
260          WRITE (6, '(1X,A)') 'EIGENFUNKTIONSWERTE'
261          XPSCHR = (XPMAX-XPMIN)/7.
262          YPSCHR = (YPMAX-YPMIN)/7.
263          XPMAX = XPMAX + 1E-6
264          YPMAX = YPMAX + 1E-6
265          IA = 0
266          DO 19 Y = YPMIN, YPMAX, YPSCHR
267              IA = IA+1
268              19 WRITE (6, '(1X,A,I1,8E9.3E1)')
269                  F 'A', IA, (F(X,Y), X=XPMIN, XPMAX, XPSCHR)
270          END IF
271      *
272      1 CONTINUE
273      *
274      STOP
275      END
276      ****
277      FUNCTION F(XO,YO)
278      *
279      PARAMETER (NAB=60,NFUNK=10)
280      DIMENSION EV(NAB,NAB), XV(NFUNK), YV(NFUNK), XOM(NFUNK), YOM(NFUNK),
281      F NXGRAD(NFUNK), NYGRAD(NFUNK), NRYMIN(NFUNK), NRYMAX(NFUNK)
282      COMMON NFX,NFY, XM,YM, EV, XV,YV, XOM,YOM, NXGRAD,NYGRAD,
283      F NRYMIN,NRYMAX, NEV
284      *
285      F = 0.
286      K = 0
287      DO 3 I1=1,NFX
288          IX = NXGRAD(I1)
289          X = SQRT(XM*XOM(I1)) * (XO-XV(I1))
290          DO 3 I2=NRYMIN(I1),NRYMAX(I1)
291              IY = NYGRAD(I2)
292              Y = SQRT(YM*YOM(I2)) * (YO-YV(I2))
293              K = K+1
294              EX0 = MAX(-.5*X*X - .5*Y*Y, -675.)
295              PSIO = EXP(EX0)
296              F0 = X**IX * Y**IY
297          3 F = F + EV(K,NEV)*F0*PSIO
298      *
299      RETURN
300      END

```

9. Literatur

- (1) Kollman, P.A., Allen, L.C.: Chem. Rev. 72,283 (1972)
- (2) Weidemann, E.G., Zundel, G.: Z. Naturforsch. 25a,627 (1970)
- (3) Janoschek, R., Weidemann, E.G., Zundel, G.:
J. Chem. Soc., Faraday Trans.II 69,505 (1973)
- (4) Szczesniak, M.M., Scheiner, S.: J. Phys. Chem.
89,1835 (1985)
- (5) Janoschek, R., Weidemann, E.G., Pfeiffer, H., Zundel, G.:
J. Am. Chem. Soc. 94,2387 (1972)
- (6) Zundel, G., Noller, H., Schwab, G.M.:
Z. Elektrochem. 66,129 (1962)
- (7) Hayd, A.: Ab initio Berechnungen zu Infrarot - Spektren
von starken Säuren und Basen, Dissertation,
München 1975
- (8) Weidemann, E.G., Zundel, G.: Z. Physik 198,288 (1967)
- (9) Evans, J.C.: Spectrochim. Acta 16,994 (1960)
- (10) Zundel, G., Fritsch, J. in: Chemical Physics of Solvation:
Dogonadze, R.R., Kalman, E., Kornyshev, A.A., Ulstrup, J.,
Eds.: Elsevier, Amsterdam 1986; Vol. II, Kap. 2 und 3,
S. 21 - 117
- (11) Zundel, G. in: Methods in Enzymology; Packer, L., Ed.:
Academic Press, New York 1986; Vol. 126, S. 431 - 455
- (12) Brzezinski, B., Zundel, G.: J. Phys. Chem. 86,5133 (1982)
- (13) Brciz, A., Karpfen, H., Lischka, H. und Schuster, P.:
Chem. Phys. 89,337 (1984)
- (13a) Kul'bida, A.J., Shraiber, V.M.: Dokl. Akadem. Nauk
USSR 250,No4, 889 (1980)
- (14) Engelhardt, H., Riehl, N.: Phys. kondens. Mat. 5,73 (1966)
- (15) Burget, U.: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen polaren
Proteinseitengruppen und Phosphaten. Eine infrarot -
spektroskopische Untersuchung an Modellsystemen,
Dissertation, München 1985
- (16) Zundel, G. in: Hoppe, W. et al. (Hrsg.) Biophysik
S. 253 (1982). Polare Wechselwirkungen, Hydratation,
Protonenleitung und Konformation biologischer Systeme -
Ergebnisse infrarotspektroskopischer Untersuchungen

- (17) Merz, H., Zundel, G.: Biochem. and Biophys. Res. Comm. 101,540 (1981)
- (18) Merz, H.: Energetik von Protonentranslokationen in Wasserstoffbrücken, Dissertation, München 1985
- (19) Nikitin, E.E., Zülicke, L.: Theorie chemischer Elementarprozesse, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1985
- (20) Klessinger, M.: Elektronenstruktur organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1982
- (21) Zülicke, L.: Quantenchemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973
- (22) Kutzelnigg, W.: Einführung in die Theoretische Chemie, Band 1, Verlag Chemie, Weinheim 1975
- (23) Brauer, W.: Einführung in die Elektronentheorie der Metalle, Vieweg, Braunschweig 1966, Kap. 3
- (24) Janoschek, R.: Vorlesungsmanuskript Quantenchemie II, Stuttgart 1976
- (25) Lambert, J.D.: Computational Methods in Ordinary Differential Equations, John Wiley & Sons, London/New York/Sidney/Toronto 1977
- (26) Koonin, S.E.: Computational Physics, Menlo Park u.a., Benjamin - Cummings, 1986
- (27) Cooley, J.W.: Math. Comp. 15,363 (1961)
- (28) Numerov, B.: Publ. Obs. Cent. Astrophys. Russ. 2,188 (1933)
- (29) Messiah, A.: Quantum Mechanics, Vol. I, North - Holland, Amsterdam, 1974
- (30) Blatt, J.M.: J. Comput. Phys. 1,382 (1967)
- (31) Wolniewicz, L. and Orlikowski, T.: J. Comput. Phys. 27,169 (1978)
- (32) Johnson, B.R.: J. Chem. Phys. 69,4678 (1978)
- (33) Oset, E. and Salcedo, L.L.: J. Comput. Phys. 57,361 (1985)
- (34) Buendia, E. and Guardiola, R.: J. Comput. Phys. 60, 561 (1985)
- (35) Shore, B.W.: J. Chem. Phys. 59,6450 (1973)
- (36) Wicke, B.G. and Harris, D.O.: J. Chem. Phys. 64,5236 (1976)

- (37) Malik, D.J., Eccles, J. and Secrest, D.:
J. Comput. Phys. 38,157 (1980)
- (38) Satzger, W.: persönliche Mitteilung
Hajj, F.Y. et. al.: J. Comput. Phys. 16,150 (1974)
- (39) Morse, P.M.: Phys. Rev. 34,57 (1929)
- (40) Kobeissi, H.: J. Comput. Phys. 61,351 (1985)
- (41) Flügge, S.: Practical Quantum Mechanics I,
Springer, Berlin, 1971
- (42) Fritsch, J., Zundel, G., Hayd, A., Maurer, M.:
J. Chem. Phys. Lett. 107,65 (1984)
- (43) Zundel, G.: in The Hydrogen Bond - Recent Develop -
ments in Theorie an Experiments; Schuster, P.,
Zundel, G., Sandorfy, C., Eds.; North Holland:
Amsterdam, 1976; Band II, Kap. 15, S. 686 - 766
- (44) Zundel, G., Fritsch, J.: J. Phys. Chem. 85,6295 (1984)
- (45) Grech, E., Malarski, Z., Ilczyszyn, M., Czupiuski, O.,
Sobczyk, L., Roziere, J., Bonnet, B., Potiers, J.:
J. Mol. Struct. 128,249 (1985)
- (46) Videnova - Adrabinska, V., Baran, J., Ratajczak, H.:
Spectrochim. Acta, 42A,641 (1986)
- (47) Videnova - Adrabinska, V., Baran, J., Ratajczak, H.,
Orville - Thomas, W.J.: Can. J. Chem., in press
- (48) Weidemann, E.G. in: The Hydrogen Bond - Recent Develop -
ments in Theorie and Experiments; Schuster, P.,
Zundel, G., Sandorfy, C., Eds., North Holland,
Amsterdam 1976, Band I, Kap. 5, S. 245 - 293
- (49) Kulbida, A.I., Schreiber, V.M.: J. Mol. Struct. 47,32 (1978)
- (50) Golubev, N.S., Denisov, G.S.: Chem. Phys.
(USSR) 5,563 (1983)
- (51) Denisov, G.S.; Golubev, N.S.: J. Mol. Struct. 75,311 (1981)
- (52) Schuster, P., Wollschan, P., Fortschanoff, K. in: Molecular
Biology, Biochemistry and Biophysics, Springer, Heidelberg,
1977, Band 24, S. 114
- (53) Kollman, P. in: 6. Workshop on Horizons in Hydrogen
Bonding, Leuven 1982
- (54) Pitzer, R.M.: J. Chem. Phys. 58,3111 (1973)

- (55) Hsu, H.L., Davidson, E.R., Pitzer, R.M.: J. Chem. Phys. 65,609 (1976)
- (56) Dupuis, M., Rys, J., King, H.F.: J. Chem. Phys. 65,111 (1976)
- (57) King, H.F., Dupuis, M.: J. Comput. Phys. 21,144 (1976)
- (58) Blochinzew, D.I.: Grundlagen der Quantenmechanik, Harri Deutsch, Frankfurt 1963, S. 411 ff
- (59) Engelhardt, H., Bullemer, B., Riehl, N. in: Physics of Ice, Reihe N, Bullemer, B., Engelhardt, H., eds.; Plenum Press, New York 1969
- (60) Eigen, M.: Angew. Chem. 75,489 (1963)
- (61) Oosterhelt, D., Stoeckenius, W.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 70,2853 (1973)
- (62) Papa, S., Guerrieri, F., Zanotti, F., Scarfo, R.: H^+ - ATPase (ATP synthase): structure, function, genesis. The F_0F_1 complex of coupling membranes. Papa, S., Altendorf, K., Ernster, L., Packer, L., eds.; Adriatic Editrice, Bari 1984, S. 233
- (63) Zundel, G. in: Biomembranes, Protons and Water: Structure and Translocation (A Volume of Methods in Enzymology, Packer, L. ed., Academic Press, New York 1986, Vol. 127, Part 0, 439
- (64) Burget, U., Zundel, G.: Biopolymers 86,95 (1987)
- (65) Burget, U., Zundel, G.: J. Mol. Struct. 145, 93 (1986)
- (66) Burget, U., Zundel, G.: Biophys. J., 1987, im Druck
- (67) Brzezinski, B., Zundel, G., Krämer, R.: Chem. Phys. Lett. 124,395 (1986)
- (68) Brzezinski, B., Zundel, G., Krämer, R.: J. Phys. Chem. 91,3077 (1987)
- (69) Zundel, G., Eckert, M.: J. Phys. Chem. 91,5170 (1987)
- (70) Brzezinski, B., Zundel, G.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 81,2375 (1985)
- (71) Scheiner, S. in: Methods in Enzymology, Band 127, Teil 0, Packer, L. ed., Academic Press, New York, 1986, S. 456
- (72) Zundel, G., Eckert, M.: J. Phys. Chem., vorgelegt

LEBENS LAUF

26. 11. 53 geboren in Lebach
deutscher Staatsbürger, ledig
- 4/60 - 4/64 Grundschule in Lebach
- 4/64 - 5/73 Realgymnasium Lebach; Abschluß: Abitur
- 7/73 - 9/74 Wehrdienst
- 10/74 - 4/78 Studium der Physik an der Universität des Saarlandes
- 5/78 - 7/81 Studium der Physik an der Ludwig - Maximilians -
Universität München; Abschluß: Diplom
- 82 - 12/83 Mitwirkung an einem DFG - Projekt im Bereich
Dünnschichttechnologie an der Hochschule der
Bundeswehr in Neubiberg
- seit 1/84 Dissertation bei Professor Dr. G. Zundel
Anwendung der entwickelten Rechenverfahren bei der
M.A.N. - AG / Neue Technologie als freier Mitarbeiter

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606